

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 976 810**

51 Int. Cl.:

C10M 141/08 (2006.01)

C10M 141/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2021** **E 21189406 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2024** **EP 4130207**

54 Título: **Mezcla de aditivos para aceites para turbinas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
08.08.2024

73 Titular/es:

LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Kennedyplatz 1
50569 Köln, DE

72 Inventor/es:

LOOS, ANNETTE

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 976 810 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Mezcla de aditivos para aceites para turbinas

- 5 La presente invención se refiere a nuevas mezclas de aditivos, a procedimientos para su preparación y a su uso para aceites para turbinas.

Estado de la técnica

- 10 Para convertir la energía cinética en electricidad se usan por regla general turbinas, tal como por ejemplo turbinas de vapor, turbinas de gas y turbinas de agua. Los aceites para turbinas eficaces son esenciales como lubricantes para un funcionamiento sin problemas. A este respecto es importante la capacidad de proporcionar una lubricación fiable a altas temperaturas de funcionamiento durante un espacio de tiempo más largo.
- 15 Un aceite de turbina adecuado para aplicaciones generales presenta una serie de propiedades deseables para tener en cuenta diversas condiciones de funcionamiento en varios tipos de turbinas industriales modernas. A estas propiedades pertenecen, por ejemplo, un alto índice de viscosidad (IV), alta estabilidad a la oxidación (y larga vida útil asociada a ello), baja formación de laca/lodo, buena capacidad de separación de agua, resistencia al óxido y/o corrosión mejorada y propiedades de emisión de aire y espuma mejoradas.
- 20 Por el documento EP-A 1730101 se conocen, por ejemplo, aditivos para aceites de turbina que contienen como antioxidantes N- α -naftil-N-fenilaminas sustituidas con nonilo o dinonilo o estireno y difenilaminas sustituidas con nonilo o dinonilo o estireno.
- 25 En particular, se utilizan cada vez más las N- α -naftil-N-fenilaminas sustituidas con octilo, individualmente o en combinación con diversos aditivos, tal como por ejemplo el documento US-A 5726135, en donde éstas tienen la desventaja de que son poco solubles en una mezcla con otros aditivos y se requiere una mayor cantidad de un solubilizante para obtener una mezcla de aditivos líquidos.
- 30 Por los documentos WO2019/183187, EP-A 3712235 y EP-A 2307535 se conocen, por ejemplo, aceites para turbinas, cuyo aceite contiene como partes constituyentes adicionales uno o varios antioxidantes del grupo de las N- α -naftil-N-fenilaminas y difenilaminas, así como aditivos que contienen azufre. Se sabe que los compuestos que contienen azufre pueden mejorar la estabilidad frente a la oxidación en los lubricantes, como lo demuestran los resultados de la prueba Rotation Pressure Vessel Oxidation Test (RPVOT, ASTM D 2272) y de la prueba de oxidación-corrosión según ASTM
- 35 D 4636. También se encuentran ejemplos en el documento WO2019/183187. Sin embargo, al mismo tiempo muchos compuestos que contienen azufre tienden a formar lodos, lo que repercute negativamente en los resultados de otras pruebas de oxidación, tal como por ejemplo el TOST seco según ASTM D 7873.

Objetivo de la presente invención

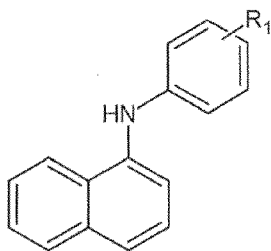
- 40 El objetivo de la presente invención es proporcionar una mezcla de aditivos mejorada que pueda usarse como aceite para turbinas en particular en combinación con un aceite base, en donde este aceite para turbinas tanto cumple los requisitos de la prueba de oxidación según ASTM D 7873 como también debe superar la prueba de corrosión y oxidación según ASTM D 4636.

Resolución del objetivo

- 45 Ahora se ha descubierto sorprendentemente que el objetivo puede resolverse con una mezcla de aditivos que contenga una o más **N- α -naftil-N-fenilaminas (APAN) sustituidas con alquilo C₁₀-C₁₄, difenilaminas (DPA) sustituidas con alquilo**, al menos un **compuesto que contiene azufre** del grupo de los dimercapto-1,3,4-tiadiazoles 2,5-sustituidos con alquilo C₈-C₁₂ así como un **derivado de benzotriazol**.

Objeto de la invención

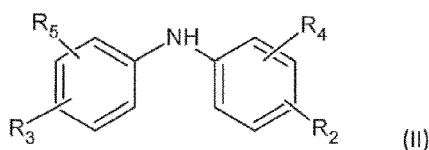
- 55 El objeto de la presente invención es una mezcla de aditivos que contiene
- (a) del 35-90 % en peso de una o varias **N- α -naftil-N-fenilaminas (APAN) sustituidas con alquilo** de fórmula (I)



(I)

con R_1 = alquilo C_{10} - C_{14} , preferentemente alquilo C_{10} - C_{12} ,

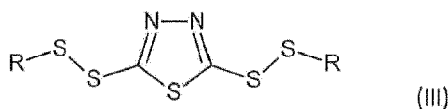
5 (b) del 0,1-40 % en peso de una o varias **difenilaminas (DPA) sustituidas con alquilo** de fórmula (II)



(II)

10 con R_2 a R_5 = independientemente entre sí H, alquilo C_4 - C_9 , preferentemente alquilo C_4 y/o C_8 - C_9 , con la condición de que al menos uno de los restos R_2 a R_5 sea un resto alquilo C_8 o C_9 ,

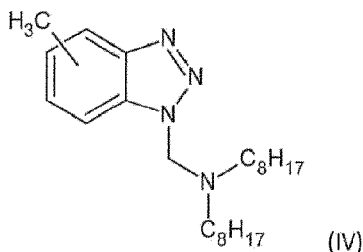
(c) del 0,5-10 % en peso al menos de un **compuesto que contiene azufre** de fórmula (III)



(III)

15 y R = alquilo C_8 - C_{12} , preferentemente C_9H_{19}
y

20 (d) del 0,5-10 % en peso al menos de un **benzotriazol** de fórmula (IV)



(IV)

en

25 (e) del 0-30 % en peso de aceite.

30 **Componente (a):** En el caso de las **N- α -naftil-N-fenilaminas (APAN) sustituidas con alquilo C_{10} - C_{14} (a)** en el sentido de la invención se trata preferentemente de compuestos de fórmula (I) con R_1 = alquilo C_{10} - C_{14} , en los que al menos el 80 % en peso de los restos R_1 son alquilo C_{12} , de manera especialmente preferente alquilo C_{12} . La posición preferida del resto R_1 es en posición p.

35 **Componente (b):** En el caso de las **difenilaminas (DPA) sustituidas con alquilo (b)** en el sentido de la invención se trata preferentemente de una mezcla de compuestos de fórmula (II) en los que los restos R_2 - R_5 en total corresponden a uno, dos o tres restos alquilo C_4 o C_8 . A este respecto, se prefiere especialmente que la mezcla de compuestos de fórmula (II) esté constituida en el 90 % en peso por compuestos en los que R_2 y R_3 son restos alquilo C_4 o C_8 .

40 **Componente (c):** En el caso de los **compuestos que contienen azufre (c)** en el sentido de la invención se trata preferentemente de dimercapto-1,3,4-tiadiazol 2,5-sustituido con alquilo C_9 .

Componente (d): En el caso del **benzotriazol (d)** en el sentido de la invención se trata preferentemente de N,N-bis(2-etilhexil)-metil-1H-benzotriazol-1-metilamina con metilo en posición 4, 5 o 6 y/o N,N-bis(2-etilhexil)-metil-2H-

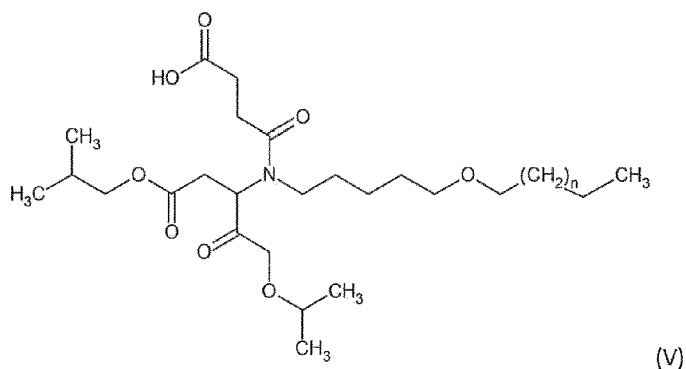
benzotriazol-1-metilamina con metilo en posición 4 o 5. Preferentemente, los benzotriazoles mencionados anteriormente se usan como mezclas de 1H-benzotriazol y 2H-benzotriazol en una relación del 60-70 % en peso de (1H) con respecto a del 40-30 % en peso de (2H).

Componente (e): Como **aceite (e)** en el sentido de la invención puede usarse un aceite mineral, un aceite sintético o una mezcla de los mismos. No existe ninguna limitación especial con respecto al tipo del aceite mineral o del aceite sintético. Sin embargo, en general se usa un aceite mineral o un aceite sintético con una viscosidad cinemática a 40 °C de 10-25 cSt. Ejemplos de aceites minerales incluyen aceites minerales parafínicos, aceites minerales intermedios y aceites minerales nafténicos, así como aceites sintéticos o hidrocarburos acíclicos.

Componente (f): En una **forma de realización preferida** de la invención, la mezcla de aditivos contiene al menos un **inhibidor de la corrosión**, de manera especialmente preferente una **amida de ácido carboxílico (f)**.

Como **inhibidor de la corrosión (f)** en el sentido de la invención pueden usarse amidas de ácido carboxílico, preferentemente amidas de ácidos carboxílicos con 4-50 átomos de carbono, tal como por ejemplo N-oleilsarcosina o amidas de ácido succínico.

Se prefieren amidas de ácido carboxílico (f) de fórmula (V)

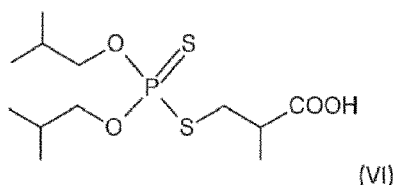


con $n = 4-10$, preferentemente 5-7.

Componente (g): En otra forma de realización preferida de la invención, la mezcla de aditivos contiene al menos un **tiofosfato (g)**.

Como **tiofosfato (g) en el sentido** de la invención pueden usarse tiofosfatos neutros, unidos de manera covalente, como también tiofosfatos iónicos, tal como derivados de ácido tiofosfórico neutralizados con aminas.

Se prefieren tiofosfatos (g) de fórmula (VI)



En otra **forma de realización preferida** de la invención, la mezcla de aditivos contiene **desemulsionantes** seleccionados del grupo de **poliglicoles** y/o **antiespumantes** seleccionados del grupo de **poliacrilatos**.

En el caso de los **poliglicoles** preferidos como **desemulsionantes** se trata preferentemente de copolímero de bloque de polipropilenglicol y polietilenglicol.

En el caso de los **poliacrilatos** preferidos como **desespumantes** se trata preferentemente de homo- o copolímeros de derivados del ácido acrílico, por ejemplo ácido metacrílico. Como comonomero se usa preferentemente una olefina no polar.

Como otras partes constituyentes de la mezcla de aditivos pueden usarse también dispersantes, detergentes o aditivos que mejoren la fluidez.

Preferentemente, la mezcla de aditivos de acuerdo con la invención presenta las siguientes proporciones de los componentes (a) a (e):

del 50-70 % en peso al menos de una N- α -naftil-N-fenilamina sustituida con alquilo (a), del 0,1-40 % en peso, preferentemente del 5-30 % en peso al menos de una difenilamina sustituida con alquilo (b)
 del 2,5-9 % en peso al menos de un compuesto que contiene azufre (c),
 del 4-9 % en peso al menos de un benzotriazol (d) y
 del 15-25 % en peso al menos de un aceite (e),
 en donde la suma de las partes constituyentes (a) a (e) asciende al 100 % en peso.

En otra forma de realización preferida de la invención, la mezcla de aditivos de acuerdo con la invención presenta las siguientes proporciones de los componentes (a) a (g):

del 30-85 % en peso, preferentemente del 45-60 % en peso al menos de una N- α -naftil-N-fenilamina sustituida con alquilo (a),
 del 0,1-30 % en peso, preferentemente del 5-20 % en peso al menos de una difenilamina sustituida con alquilo (b),
 del 0,5-5 % en peso, preferentemente del 2,5-4 % en peso al menos de un compuesto que contiene azufre (c),
 del 0,5-8 % en peso, preferentemente del 4-6 % en peso al menos de un benzotriazol (d),
 del 0-30 % en peso, preferentemente del 15-25 % en peso al menos de un aceite (e),
 del 5-15 % en peso, preferentemente del 7-10 % en peso al menos de una amida de ácido carboxílico (f),
 del 0-5 % en peso, preferentemente del 1,5-3,5 % en peso al menos de un tiofosfato (g),
 en donde la suma de las partes constituyentes (a) a (g) asciende al 100 % en peso.

Además es objeto de la presente invención un **procedimiento para la preparación** de la mezcla de aditivos de acuerdo con la invención, según el cual los componentes (a) a (d) y dado el caso (e) a (g) se mezclan en cualquier orden a temperaturas de 20 a 100 °C, preferentemente 60-80 °C. Preferentemente se agitan éstos hasta que esté presente un líquido homogéneo.

Como agitadores pueden usarse unidades mezcladoras comunes.

Además es objeto de la presente invención un **aceite para turbinas**, que contiene la mezcla de aditivos de acuerdo con la invención, preferentemente en del 0,1-2 % en peso, en un **aceite base**.

Como **aceite base** pueden usarse todos los aceites de los 5 grupos principales de acuerdo con la clasificación del Instituto Americano del Petróleo (API). Se prefieren los aceites minerales del grupo III de API con una viscosidad de 32 o 46 cSt a 40 °C (clase de viscosidad ISO 32 o 46).

Además es objeto de la presente invención un **procedimiento para la preparación del aceite para turbinas de acuerdo con la invención**, según el cual la mezcla de aditivos de acuerdo con la invención con los componentes (a) a (d) y dado el caso (e) a (g) se introducen por agitación en un aceite base a temperaturas entre 20 y 100 °C, preferentemente 40-80 °C.

Como agitadores pueden usarse unidades mezcladoras comunes.

Además es objeto de la presente invención el **uso** de la mezcla de aditivos de acuerdo con la invención, preferentemente en un aceite base, como aceite para turbinas.

El procedimiento de acuerdo con la invención se explica por medio de los siguientes ejemplos, sin estar limitado a este respecto a éstos.

Ejemplos

Preparación de la mezcla de aditivos:

Los compuestos (a) a (f) mencionados en la Tabla 1 se mezclaron de manera conjunta en las cantidades allí indicadas (% en peso) a 70 °C hasta que se produjo una solución homogénea. Las mezclas de los ejemplos B a D son líquidas. La mezcla del ejemplo A (ejemplo comparativo según el documento EP-A 1730101) es sólida y por lo tanto no se puede usar en el aceite sin fusión previa.

Preparación del aceite para turbinas:

Las mezclas de aditivos previamente preparadas se introdujeron por agitación en las cantidades (% en peso) indicadas en la Tabla 1 a 70 °C en Yubase, un aceite base mineral comercialmente disponible del Grupo III de API de la empresa SK lubricantes Co.

Tabla 1:

Ejemplo	A (V) [% en peso]	B [% en peso]	C (V) [% en peso]	D (V) [% en peso]
(a1) APAN de fórmula (I) con R ₁ = alquilo C ₁₀ -C ₁₂ , proporción C ₁₂ = 80 % en peso		0,27	0,27	0,27
(a2) APAN de fórmula (I) con R ₁ = alquilo C ₈	0,27			
(b) Difetilamina DPA de fórmula (II) (en un 90 % en peso sustituido con C ₄ , C ₈)	0,09	0,09	0,09	0,09
(c) Compuesto de S de fórmula (III) = 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol	0,015	0,015	0,039	-
(e) Benzotriazol de fórmula (IV)*	0,024	0,024	-	0,06
(f) Inhibidor de la corrosión de fórmula (V) con n=5,7	0,042	0,042	0,042	0,042
ASTM D 4636	Sólido, no puede usarse	Superada	No superada	No superada
Modificación del índice de acidez (mg de KOH/g)		+0,64	+0,04	+6,10
Modificación de la viscosidad a 40 °C (cSt)		+3,30	+1,0	+27,7
Modificación del peso de Al (mg/cm ²)		0,0	+0,01	0,00
Modificación del peso de Fe (mg/cm ²)		+0,05	+0,04	0,00
Modificación del peso de Cu (mg/cm ²)		+0,11	+0,87	0,00
Modificación del peso de Mg (mg/cm ²)		+0,02	0,00	-3,11
Modificación del peso de Cd (mg/cm ²)		-0,02	+0,03	-17,29
TOST seco de acuerdo con ASTM D 7873		Superada		
RPVOT - 0 h (min) según ASTM D 2272		2754		
RPVOT - 1000 h (min) según ASTM D 2272		800 (29 %)		
Lodo después de 1000 h (mg/kg)		65		
V = ejemplo comparativo; RPVOT= Rotation Pressure Vessel Oxidation Test; *Mezcla de N,N-bis(2-etilhexil)-metil-1H-benzotriazol-1-metilamina con metilo en posición 4, 5 o 6 y N,N-bis(2-etilhexil)-metil-2H-benzotriazol-1-metilamina con metilo en posición 4 o 5 en la relación del 68 % en peso de (1H) con respecto al 32 % en peso de (2H).				

Se considera no superada una prueba según ASTM D 4636 para aceites para turbinas cuando la modificación del peso de uno de los metales (Al, Fe, Cu, Mg o Cd) es superior a 0,25 mg/cm². Se considera superada una prueba según ASTM D 7873, entre otras cosas, cuando después de 1000 h el tiempo de RPVOT asciende aún a al menos el 25 % del tiempo de RPVOT original y el lodo está por debajo de 100 mg/kg después de 1000 h. Se llevaron a cabo las siguientes pruebas estándar:

El TOST seco de acuerdo con ASTM D 7873, como procedimiento de prueba estándar para determinar la estabilidad frente a la oxidación y la formación de sustancias insolubles de aceites para turbinas a 120 °C sin la inclusión de agua (método TOST seco) y la prueba de oxidación según ASTM D 4636.

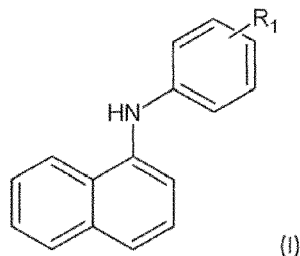
Ahora se ha descubierto sorprendentemente que la mezcla de acuerdo con la invención de los componentes (a) a (d), véase el ejemplo 8, supera tanto la prueba de oxidación según ASTM D 4636 como el TOST seco de acuerdo con ASTM D 7873 para aceites para turbinas y presenta buena solubilidad en aceite.

De los ejemplos comparativos se desprende que estas pruebas no se cumplen cuando falta uno de los componentes de la mezcla de acuerdo con la invención o esta mezcla no puede agitarse en el aceite sin procesamiento previo, siempre que como componente (a) se use una APAN de cadena más corta (C₈).

REIVINDICACIONES

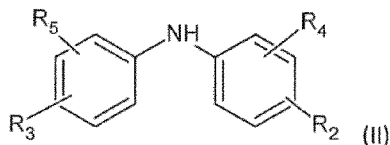
1. Mezcla de aditivos que contiene

- 5 (a) del 35-90 % en peso de una o varias **N- α -naftil-N-fenilaminas** sustituidas con alquilo de fórmula (I)



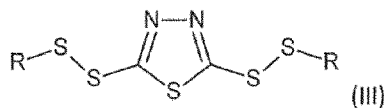
con R_1 = alquilo C_{10} - C_{14} , preferentemente alquilo C_{10} - C_{12} ,

- 10 (b) del 0,1-40 % en peso de una o varias **difenilaminas** sustituidas con alquilo de fórmula (II)



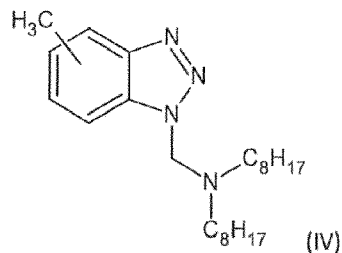
con R_2 a R_5 = independientemente entre sí H, alquilo C_4 - C_9 , preferentemente alquilo C_4 o C_8 - C_9 , con la condición de que al menos uno de los restos R_2 a R_5 sea un resto alquilo C_8 o C_9 ,

- 15 (c) del 0,5-10 % en peso al menos de un **compuesto que contiene azufre** de fórmula (III)



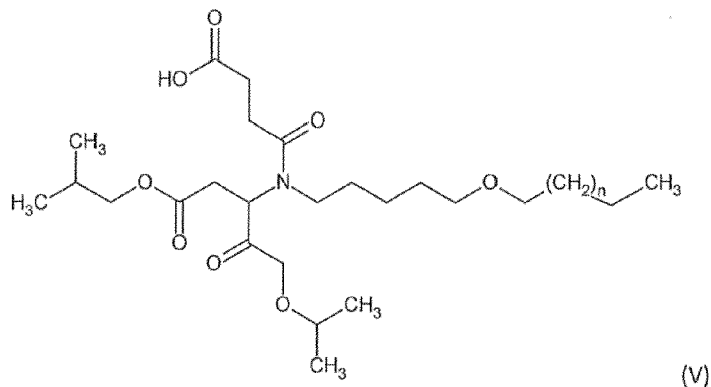
con R = alquilo C_8 - C_{12} , preferentemente C_9H_{19} ,

- 20 (d) del 0,5-10 % en peso al menos de un **benzotriazol** de fórmula (IV)



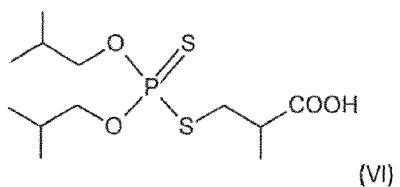
- 25 y del 0-30 % en peso de **aceite** (e).

2. Mezcla de aditivos según la reivindicación 1, **caracterizada por que** ésta contiene al menos un **inhibidor de la corrosión**, preferentemente una amida de ácido carboxílico (f) de fórmula (V)



con $n = 4-10$.

3. Mezcla de aditivos según una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizada por que** ésta contiene al menos un
5 **tiofosfato (g)** de fórmula (VI)



4. Mezcla de aditivos según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada por que** ésta contiene desemulsionantes
10 seleccionados del grupo de los poliglicoles y/o desespumantes seleccionados del grupo de los poliacrilatos.

5. Mezcla de aditivos según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada por que** ésta presenta los siguientes aditivos:

- 15 del 50-70 % en peso al menos de una N- α -naftil-N-fenilamina sustituida con alquilo (a),
del 5-30 % en peso al menos de una difenilamina sustituida con alquilo (b),
del 2,5-9 % en peso al menos de un compuesto que contiene azufre (c),
del 4-9 % en peso al menos de un benzotriazol (d),
del 15-25 % en peso al menos de un aceite (e),
20 en donde la suma de todas las partes constituyentes (a) a (e) asciende al 100 % en peso.

6. Mezcla de aditivos según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada por que** ésta presenta los siguientes aditivos:

- 25 del 30-85 % en peso, preferentemente del 45-60 % en peso al menos de una N- α -naftil-N-fenilamina sustituida con alquilo (a),
del 0,1-30 % en peso, preferentemente del 5-20 % en peso al menos de una difenilamina sustituida con alquilo (b),
del 0,5-5 % en peso, preferentemente del 2,5-4 % en peso al menos de un compuesto que contiene azufre (c),
del 0,5-8 % en peso, preferentemente del 4-6 % en peso al menos de un benzotriazol (d),
30 del 0-30 % en peso, preferentemente del 15-25 % en peso al menos de un aceite (e),
del 5-15 % en peso, preferentemente del 7-10 % en peso al menos de una amida de ácido carboxílico (f),
del 0-5 % en peso, preferentemente del 1,5-3,5 % en peso al menos de un tiofosfato (g),
en donde la suma de las partes constituyentes (a) a (g) asciende al 100 % en peso.

- 35 7. Procedimiento para la preparación de una mezcla de aditivos según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** los componentes (a) a (d) y dado el caso (e) a (g) se mezclan a temperaturas de 20-100 °C.

8. Aceite para turbinas que contiene la mezcla de aditivos de las reivindicaciones 1 a 6 en al menos un aceite base.

- 40 9. Aceite para turbinas de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado por que** la proporción de la mezcla de aditivos asciende a del 0,1-2 % en peso, con respecto a la mezcla total, en un aceite base.

10. Uso de una mezcla de aditivos según una de las reivindicaciones 1 a 6 en un aceite para turbinas.