



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 329 446**

51 Int. Cl.:
C10M 125/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02291928 .6**

96 Fecha de presentación : **30.07.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1386956**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.02.2004**

54 Título: **Composición aditiva para aceite de transmisión que contiene un borato de metal alcalino hidratado y nitruro de boro hexagonal.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.11.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.11.2009

73 Titular/es: **Chevron Oronite S.A.**
79 rue Anatole France
92309 Levallois Perret Cédex, FR
TOTAL RAFFINAGE MARKETING

72 Inventor/es: **Tequi, Pierre;**
Iovine, Sylvain;
Constans, Bernard;
Ladaviere, Raphaële;
Martin, Jean Michel y
Le Mogne, Thierry

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 329 446 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

Composición aditiva para aceite de transmisión que contiene un borato de metal alcalino hidratado y nitruro de boro hexagonal.

Campo de la invención

Esta invención se refiere a una composición de aditivo para un aceite de transmisión. Más particularmente, esta invención se refiere a una composición de aditivo que comprende una dispersión oleosa de un borato de metal alcalino hidratado y una dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal, así como una composición de aceite lubricante que contiene lo mismo.

Referencias

Las siguientes referencias se citan en esta solicitud indicando los números en superíndice:

¹ **Peeler**, patente estadounidense N° 3.313.727, *Alkali Metal Borate E.P. Lubricants*, publicada el 11 de Abril de 1967.

² **Adams**, patente estadounidense N° 3.912.643, *Lubricant Containing Neutralized Alkali Metal Borates*, publicada el 14 de Octubre de 1975.

³ **Sims**, patente estadounidense N° 3.819.521, *Lubricant Containing Dispersed Borate and Poliols*, publicada el 25 de Junio de 1974.

⁴ **Adams**, patente estadounidense N° 3.853.772, *Lubricant Containing Alkali Metal Borate Dispersed with a Mixture of Dispersants*, publicada el 10 de Diciembre de 1974.

⁵ **Adams**, patente estadounidense N° 3.997.454, *Lubricant Containing Potassium Borate*, publicada el 14 de Diciembre de 1976.

⁶ **Adams**, patente estadounidense N° 4.089.790, *Synergistic Combinations of Hydrated Potassium Borate, Antiwear Agents and Organic Sulfide Antioxidants*, publicada el 16 de Mayo de 1978.

⁷ **Adams**, patente estadounidense N° 4.163.729, *Synergistic Combinations of Hydrated Potassium Borate, Antiwear Agents and Organic Sulfide Antioxidants*, publicada el 7 de Agosto de 1979.

⁸ **Frost**, patente estadounidense N° 4.263.155, *Lubricant Composition Containing an Alkali Metal Borate and Stabilizing Oil-soluble Acid*, publicada el 21 de Abril de 1981.

⁹ **Frost**, patente estadounidense N° 4.401.580, *Lubricant Composition Containing an Alkali Metal Borate and Ester-Poliol Compound*, publicada el 30 de Agosto de 1983.

¹⁰ **Frost**, patente estadounidense N° 4.472.288, *Lubricant Composition Containing an Alkali Metal Borate and an Oil-soluble Amine Salt of a Phosphorus Compound*, publicada el 18 de Septiembre de 1984.

¹¹ **Clark**, patente estadounidense N° 4.534.873, *Automotive Friction Reducing Composition*, publicada el 13 de Agosto de 1985.

¹² **Brewster**, patente estadounidense N° 3.489.619, *Heat Transfer and Quench Oil*, publicada el 13 de Enero de 1970.

¹³ **Salentine**, patente estadounidense N° 4.717.490, *Synergistic Combination of Alkali Metal Borates, Sulfur Compounds, Phosphites and Neutralized Phosphate*, publicada el 5 de Enero de 1988.

Estado de la técnica

A menudo, se producen condiciones de carga elevada en engranajes tales como los usados en transmisiones y diferenciales de automóviles, herramientas neumáticas, compresores de gas, centrifugadoras, sistemas hidráulicos de alta presión, dispositivos para el trabajado de metales y similares, así como en muchos tipos de cojinetes. Cuando se emplean en dichos entornos, es habitual añadir un agente de presión extrema (abreviado generalmente como E.P., por sus iniciales en inglés: extreme-pressure) a la composición lubricante y, en este sentido, los boratos de metales alcalinos son bien conocidos como agentes de presión extrema para dichas composiciones^{1-11,13}.

Los agentes de E.P. se añaden a los lubricantes para evitar el contacto destructivo metal con metal en la lubricación de superficies en movimiento. En condiciones normales, denominadas "hidrodinámicas", se mantiene una película de lubricante entre las superficies que se mueven relativamente controladas por los parámetros del lubricante, y principalmente por la viscosidad. Sin embargo, cuando se aumenta la carga, el intersticio entre las superficies disminuye

o cuando las velocidades de las superficies en movimiento es tal que la película de aceite no puede mantenerse, se alcanza la condición de “lubricación límite”, controlada principalmente por los parámetros de las superficies en contacto. En condiciones todavía más severas, se manifiesta un contacto destructivo significativo de varias formas, tales como desgaste y fatiga del metal, medidas por los surcos y picaduras. El papel de los aditivos de E.P. es evitar que esto ocurra. En la mayoría de los casos, los agentes de E.P. son solubles en aceite o fácilmente dispersables como una dispersión estable en el aceite y son principalmente compuestos orgánicos que se han hecho reaccionar químicamente para que contengan azufre, halógenos (principalmente cloro), fósforo, grupos carboxilo o grupos salinos de carboxilato que reaccionan con la superficie del metal en condiciones de lubricación límite. También se ha encontrado que las dispersiones estables de boratos de metal alcalino son eficaces como agentes de E.P.

Por otra parte, debido a que los boratos de metal alcalino hidratados son insolubles en medios de aceite lubricante, es necesario incorporar el borato como una dispersión en el aceite y son particularmente deseables dispersiones homogéneas. El grado de formación de una dispersión homogénea puede ser correlacionado con la turbidez de un aceite después de la adición del borato de metal alcalino hidratado, correlacionándose una mayor turbidez con dispersiones menos homogéneas. Con el fin de facilitar la formación de dicha dispersión homogénea, es habitual incluir un dispersante en dichas composiciones. Los ejemplos de dispersantes incluyen agentes tensioactivos lipofílicos, tales como alquenilsuccinimidas u otros dispersantes que contienen nitrógeno, así como alquenilsuccinatos^{1-4,12}. También es habitual emplear un borato de metal alcalino con tamaños de partícula menores que 1 micrón con el fin de facilitar la formación de la dispersión homogénea¹¹.

Además, a menudo se emplean agentes antiagarrotamiento en las cajas de cambios de los automóviles para proporcionar una sincronización suave y buena capacidad de cambio. Ejemplos de dichos agentes antiagarrotamiento incluyen fosfatos, fosfitos, fosfonatos, tiofosfatos, carbamatos y ditiocarbamatos y ditiofosfatos de molibdeno.

También se sabe que el nitruro de boro presenta propiedades modificadoras de la fricción en los lubricantes. Por ejemplo, la patente estadounidense N° 4.787.993, publicada el 29 de Noviembre de 1988 por Nagahiro, describe un lubricante eficaz para la reducción de la fricción que comprende dispersar una resina de poliamida o aromática finamente pulverizada en una grasa fluida o aceite, el cual puede contener adicionalmente disulfuro de molibdeno, un compuesto orgánico con molibdeno o nitruro de boro.

Además, la patente estadounidense N° 4.715.972, publicada el 29 de Diciembre de 1987 por Pacholke, describe un aditivo lubricante sólido para aceites para engranajes que comprende partículas lubricantes sólidas combinadas con un agente estabilizante y un vehículo fluido, en el que las partículas lubricantes sólidas se eligen entre el grupo que consiste en disulfuro de molibdeno, grafito, fluoruro de cerio, óxido de zinc, disulfuro de tungsteno, mica, nitrato de boro, nitruro de boro, bórax, sulfato de plata, yoduro de cadmio, yoduro de plomo, fluoruro de bario, sulfuro de zinc, carbón fluorado, PTFE, grafito intercalado, fosfuro de zinc, fosfato de zinc y sus mezclas. Esta patente describe además que dicho aditivo lubricante proporciona el aceite para engranajes con características de desemulsibilidad, estabilidad y compatibilidad mejoradas para el aceite para engranajes cuando se contamina con agua.

Consecuentemente, es un objetivo de la presente invención proporcionar una composición de aditivo lubricante que tenga buenas propiedades antiagarrotamiento cuando se usa en aceites de transmisión.

Resumen de la invención

La presente invención proporciona una composición de aditivo nueva para un aceite de transmisión, que comprende:

(a) una dispersión oleosa de un borato de metal alcalino hidratado, y

(b) una dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal;

en la que la relación en peso entre el borato de metal alcalino hidratado y el nitruro de boro hexagonal está en el intervalo de 95:5 a 5:95.

La composición de aditivo de la presente invención puede emplearse adecuadamente tanto en aceites para cambios de transmisión manual como en aceites de transmisión automática. Preferiblemente, la composición de aditivo se empleará en un aceite para cambios de transmisión manual.

La presente invención proporciona además una composición de aceite lubricante que comprende una cantidad importante de un aceite de transmisión de viscosidad lubricante y una cantidad eficaz para reducir el agarrotamiento del sincronizador de la composición de aditivo descrita anteriormente. Preferiblemente, el aceite de transmisión es un aceite para engranajes de transmisiones manuales.

Entre otros factores, la presente invención se basa en parte en el descubrimiento sorprendente de que la combinación única de una dispersión oleosa de un borato de metal alcalino hidratado y una dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal proporciona una reducción significativa e inesperada del agarrotamiento del sincronizador cuando se usa como composición de aditivo en un aceite para cambios de transmisión manual.

Descripción detallada de la invención

Como se ha indicado anteriormente, la presente invención se refiere a una composición de aditivo nueva para un aceite de transmisión que comprende (a) una dispersión oleosa de un borato de metal alcalino hidratado, y (b) una dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal, en la que la relación en peso entre el borato de metal alcalino y el nitruro de boro hexagonal está en el intervalo de 95:5 a 5:95.

Típicamente, la dispersión oleosa del borato de metal alcalino hidratado contendrá un borato de metal alcalino hidratado, un dispersante, opcionalmente un detergente y un aceite de viscosidad lubricante. Preferiblemente, el dispersante empleado en la dispersión oleosa de borato de metal alcalino hidratado se elegirá entre el grupo que consiste en una polialquilensuccinimida, un anhídrido polialquilensuccínico, un ácido polialquilensuccínico, una mono- o disal de un ácido polialquilensuccínico, y sus mezclas. Opcionalmente, la dispersión oleosa del borato de metal alcalino hidratado también contendrá un detergente, tal como un sulfonato metálico, preferiblemente un sulfonato alquilaromático de calcio u otro sulfonato de un metal del Grupo II que actúe en las presentes composiciones para ayudar a proporcionar una dispersión homogénea.

La dispersión oleosa de borato de metal alcalino hidratado incluye preferentemente aquellas composiciones que comprenden de 10 a 75 por ciento en peso del borato de metal alcalino hidratado; de 2 a 40 por ciento en peso de un dispersante; y de 30 a 70 por ciento en peso de un aceite de viscosidad lubricante; todo ello con respecto al peso total de la dispersión oleosa.

Cada uno de los componentes de la composición de aditivo de la presente invención se describirá más detalladamente en la parte siguiente de la presente memoria descriptiva.

25 *El borato de metal alcalino hidratado*

Los boratos de metal alcalino hidratados son bien conocidos en la técnica. Patentes representativas que describen boratos adecuados y métodos de elaboración incluyen las patentes estadounidenses N° 3.313.727, 3.819.521, 3.853.772, 3.912.643, 3.997.454 y 4.089.790¹⁻⁶.

Los boratos de metal alcalino hidratados adecuados para su uso en la presente invención pueden ser representados por la siguiente fórmula general:



en la que M es un metal alcalino, preferiblemente sodio o potasio, x es un número de 2,5 a 4,5 (tanto enteros como fraccionarios), e y es un número de 1,0 a 4,8. Son más preferidos los boratos de potasio hidratados, particularmente los triboratos de potasio hidratados. Las partículas del borato hidratado tendrán generalmente un tamaño de partícula medio menor que 1 micrón.

En los boratos de metal alcalino empleados en esta invención, la relación entre el boro y el metal alcalino variará preferiblemente de 2,5:1 a 4,5:1.

Las dispersiones oleosas de los boratos de metal alcalino hidratados se preparan generalmente elaborando, en agua desionizada, una disolución de hidróxido de metal alcalino y ácido bórico, opcionalmente en presencia de una pequeña cantidad del correspondiente carbonato de metal alcalino. La disolución se añade a continuación a una composición lubricante que comprende un aceite de viscosidad lubricante, un dispersante y cualquier aditivo opcional que deba ser incluido en ella (por ejemplo, un detergente u otro aditivo opcional) para formar una emulsión que a continuación se deshidrata.

Debido a su retención de grupos hidroxilo en el complejo de borato, estos complejos se denominan "boratos de metal alcalino hidratados" y las composiciones que contienen emulsiones aceite/agua de estos boratos de metal alcalino hidratados se denominan "dispersiones oleosas de boratos de metal alcalino hidratados".

Las dispersiones oleosas de boratos de metal alcalino preferidas tendrán una relación entre el boro y el metal alcalino de 2,5:1 a 4,5:1. En otro modo de realización preferido, las partículas de borato de metal alcalino hidratado tendrán generalmente un tamaño medio de partícula menor que 1 micrón. En este aspecto, se ha encontrado que los boratos de metal alcalino hidratados empleados en esta invención tendrán preferiblemente un tamaño de partícula en el que 90% o más de las partículas tienen menos de 0,6 micrones.

En la dispersión oleosa del borato de metal alcalino hidratado, el borato de metal alcalino hidratado comprenderá generalmente de 10 a 75 por ciento en peso, preferiblemente de 25 a 50 por ciento en peso, más preferiblemente de 30 a 40 por ciento en peso con respecto al peso total de la dispersión oleosa del borato hidratado. (A menos que se indique de otra forma, todos los porcentajes son porcentajes en peso).

Las composiciones de aditivo y las composiciones lubricantes de esta invención pueden emplear además tensioactivos, detergentes, otros dispersantes y otras condiciones como se describe a continuación y es conocido por

ES 2 329 446 T3

metilentriamina, 2-heptil-3-(2-aminopropil)-imidazolina, 4-metilimidazolina, N,N-dimetil-1,3-propanodiamina, 1,3-bis(2-aminoetil)imidazolina, 1-(2-aminopropil)-piperazina, 1,4-bis(2-aminoetil)piperazina y 2-metil-1-(2-aminobutil)piperazina. También son útiles los homólogos superiores, tales como los que se obtienen condensando dos o más de las alquilaminas indicadas anteriormente.

Las etilenaminas son especialmente útiles. Se describen con cierto detalle en el epígrafe "Ethylene Amines" en la *Encyclopedia of Chemical Technology*, Kirk-Othmer, Vol. 5, págs. 898-905 (Interscience Publishers, Nueva York, 1950).

El término "etilenamina" se usa en un sentido genérico para indicar un tipo de poliaminas que se ajustan en su mayor parte a la estructura:



en la que a es un número entero de 1 a 10.

Por lo tanto, se incluye por ejemplo la etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetraamina, tetraetilenpentaamina, pentaetilenhexaamina y similares.

También se incluyen en el término "alquensuccinimidas" las succinimidas con tratamientos posteriores, tales como los procedimientos de post-tratamiento que implican el carbonato de etileno y que han sido descritos por Wollenberg *et al.*, patente estadounidense N° 4.612.132 y Wollenberg *et al.*, patente estadounidense N° 4.746.446, así como otros procedimientos de post-tratamiento.

Preferiblemente, el componente dispersante, tal como una polialquilensuccinimida, comprende de 2 a 40 por ciento en peso, más preferiblemente de 5 a 20 por ciento en peso e incluso más preferiblemente de 5 a 15 por ciento en peso, con respecto al peso total de la dispersión oleosa del borato de metal alcalino hidratado.

También son dispersantes adecuados para usarlos en las composiciones de esta invención los anhídridos polialquilensuccínicos o un derivado que no contenga nitrógeno de un anhídrido polialquilensuccínico (tal como los ácidos succínicos, las mono- o disales del Grupo I y/o del Grupo II de los ácidos succínicos, los ésteres succinato formados por la reacción de un anhídrido polialquilensuccínico, cloruro de ácido y otros derivados con un alcohol y similares).

El anhídrido polialquilensuccínico es preferiblemente un anhídrido poli-isobutenilsuccínico. En un modo de realización preferido, el anhídrido polialquilensuccínico es un anhídrido poli-isobutenilsuccínico que tiene un peso molecular medio en número de al menos 500, más preferiblemente de al menos 900 a 3.000 y todavía más preferiblemente de al menos 900 a 2.300.

En otro modo de realización preferido, se emplea una mezcla de anhídridos polialquilensuccínicos. En este modo de realización, la mezcla comprende preferiblemente un componente de anhídrido polialquilensuccínico de bajo peso molecular y un componente de anhídrido polialquilensuccínico de peso molecular elevado. Más preferiblemente, el componente de bajo peso molecular tiene un peso molecular medio en número de al menos 500 a menos de 1.000 y el componente de peso molecular elevado tiene un peso molecular medio en número de 1.000 a 3.000. Todavía más preferiblemente, ambos componentes de peso molecular bajo y elevado son anhídridos poli-isobutenilsuccínicos. Alternativamente, se pueden combinar componentes de anhídrido polialquilensuccínico de diferentes pesos moleculares como un dispersante, así como una mezcla de los otros dispersantes mencionados e identificados anteriormente.

Como se ha indicado anteriormente, el anhídrido polialquilensuccínico es el producto de la reacción de un polialquileno (preferiblemente poli-isobuteno) con anhídrido maleico. En la preparación de dichos anhídridos polialquilensuccínicos se puede usar poli-isobuteno convencional o un metilvinilidenpoli-isobuteno. En esta preparación se pueden usar procedimientos térmicos, de cloración, de radicales libres, catalizados por ácidos o cualquier otro procedimiento. Ejemplos de anhídridos polialquilensuccínicos adecuados son el PIBSA (anhídrido poli-isobutenilsuccínico) obtenido térmicamente descrito en la patente estadounidense N° 3.361.673; el PIBSA obtenido por cloración descrito en la patente estadounidense N° 3.172.892; una mezcla de PIBSA obtenido térmicamente y obtenido por cloración descrita en la patente estadounidense N° 3.912.764; el PIBSA con una relación succínica elevada descrito en la patente estadounidense N° 4.234.435; los poli-PIBSA descritos en las patentes estadounidenses N° 5.112.507 y 5.175.225; los poli-PIBSA con elevada relación succínica descritos en las patentes estadounidenses N° 5.565.528 y 5.616.668; los PIBSA obtenidos mediante un procedimiento de radicales libres descritos en las patentes estadounidenses N° 5.286.799, 5.319.030 y 5.625.004; los PIBSA elaborados a partir de metilviniliden-polibuteno descritos en las patentes estadounidenses N° 4.152.499, 5.137.978 y 5.137.980; el PIBSA de relación succínica elevada elaborado a partir de un metilviniliden-polibuteno superior descrito en la publicación de solicitud de patente europea N° EP 355.895; el PIBSA terpolimérico descrito en la patente estadounidense N° 5.792.729; el PIBSA de ácido sulfónico descrito en la patente estadounidense N° 5.777.025 y en la publicación de solicitud de patente europea N° EP 0542380; y el PIBSA purificado descrito en la patente estadounidense N° 5.523.417 y en la publicación de solicitud de patente europea N° EP 0602863.

ES 2 329 446 T3

Preferiblemente, el anhídrido polialquilensuccínico u otro componente dispersante comprende de 2 a 40 por ciento en peso, más preferiblemente de 5 a 20 por ciento en peso e incluso más preferiblemente de 5 a 15 por ciento en peso, con respecto al peso de la dispersión oleosa de borato de metal alcalino hidratado.

5 Generalmente, en la dispersión oleosa de borato de metal alcalino hidratado, el borato de metal alcalino hidratado está en una relación de al menos 2:1 con respecto al anhídrido polialquilensuccínico u otro dispersante, estando preferiblemente en el intervalo de 2:1 a 10:1. En un modo de realización más preferido la relación es de al menos 5:1. En otro modo de realización preferido se emplean mezclas de anhídridos polialquilensuccínicos como se han descrito anteriormente.

10

El detergente

La dispersión oleosa de borato de metal alcalino hidratado empleada en las composiciones de aditivo de la presente invención puede contener opcionalmente un detergente. Existen varios materiales que son adecuados como detergentes para el objetivo de esta invención. Estos materiales incluyen fenatos (con un exceso grande de metal alcalino o un exceso pequeño de metal alcalino, fenatoestearatos con un exceso grande de metal alcalino, fenolatos, salicilatos, fosfonatos, tiofosfonatos y sulfonatos y sus mezclas. Preferiblemente se usan sulfonatos, tales como sulfonatos con un exceso grande de metal alcalino, sulfonatos con un exceso pequeño de metal alcalino o fenoxisulfonatos. Además también se pueden usar los mismos ácidos sulfónicos.

20

El detergente de sulfonato es preferiblemente una sal con un metal alcalino o alcalinotérreo de un ácido hidrocarbilsulfónico que tiene de 15 a 200 átomos de carbono. Preferiblemente el término "sulfonato" incluye las sales del ácido sulfónico obtenidas a partir de productos del petróleo. Dichos ácidos son bien conocidos en la técnica. Se pueden obtener tratando los productos del petróleo con ácido sulfúrico o trióxido de azufre. Los ácidos obtenidos de esta forma se conocen como ácidos sulfónicos del petróleo y las sales como sulfonatos del petróleo. La mayoría de los productos del petróleo que se pueden convertir en sulfonatos contienen un grupo hidrocarbonado que aumenta la solubilidad en aceite. También se incluyen en el significado de "sulfonato" las sales de los ácidos sulfónicos con compuestos de alquilarilo sintéticos. Estos ácidos se preparan también tratando un compuesto de alquilarilo con ácido sulfúrico o con trióxido de azufre. Al menos un sustituyente alquilo del anillo arilo es un grupo que aumenta la solubilidad en aceite, como se ha indicado anteriormente. Los ácidos obtenidos de este modo se conocen como ácidos alquilarilsulfónicos y las sales como alquilarilsulfonatos. Los sulfonatos en los que el alquilo es una cadena lineal son los bien conocidos alquilarilsulfonatos lineales.

25

Los ácidos obtenidos por sulfonación se convierten en las sales metálicas por neutralización con un compuesto básico reaccionante de un metal alcalino o alcalinotérreo para dar los sulfonatos de metal del Grupo I o del Grupo II. Generalmente, los ácidos se neutralizan con una base de metal alcalino. Las sales de metales alcalinotérreos se obtienen a partir de la sal de metal alcalino por transposición. Alternativamente, los ácidos sulfónicos se pueden neutralizar directamente con una base de metal alcalinotérreo. A continuación se puede hacer que los sulfonatos tengan un exceso de metal alcalino, aunque para los objetivos de la presente invención no es necesario un exceso de metal alcalino. Los materiales con exceso de metal alcalino y los métodos para preparar dichos materiales son bien conocidos por los expertos en la técnica. Véase, por ejemplo, LeSuer, patente estadounidense N° 3.496.105, publicada el 17 de febrero de 1979, particularmente las columnas 3 y 4.

30

Los sulfonatos están presentes en la dispersión oleosa en forma de sales de metal alcalino y/o alcalinotérreo, o sus mezclas. Los metales alcalinos incluyen litio, sodio y potasio. Los metales alcalinotérreos incluyen magnesio, calcio y bario, de los que se prefieren estos dos últimos.

35

Sin embargo, se prefieren particularmente, debido a su amplia disponibilidad, las sales de los ácidos sulfónicos del petróleo, particularmente de los ácidos sulfónicos del petróleo que se obtienen por sulfonación de varias fracciones de hidrocarburos, tales como las fracciones de aceite lubricante y los extractos ricos en compuestos aromáticos que se obtienen por extracción del aceite de hidrocarburos con un disolvente selectivo, cuyos extractos pueden, si se desea, ser alquilados antes de la sulfonación haciéndolos reaccionar con olefinas o con cloruros de alquilo por medio de un catalizador de alquilación; los ácidos polisulfónicos orgánicos, tales como el ácido becnodisulfónico, que pueden estar alquilados o no; y similares.

40

Las sales preferidas para usarlas en la presente invención son las de ácidos sulfónicos aromáticos alquilados en los que el radical o radicales alquilo contienen al menos 8 átomos de carbono, por ejemplo de 8 a 22 átomos de carbono. Otro grupo preferido de materiales iniciales de sulfonato son los ácidos sulfónicos cíclicos sustituidos alifáticamente en los que el sustituyente o sustituyentes alifáticos contienen un total de al menos 12 átomos de carbono, tales como los ácidos alquilarilsulfónicos, los ácidos sulfónicos alquilocicloalifáticos, los ácidos sulfónicos alquilheterocíclicos y los ácidos sulfónicos alifáticos en los que el radical o radicales alifáticos contienen un total de al menos 12 átomos de carbono. Ejemplos específicos de estos ácidos sulfónicos solubles en aceite incluyen los ácidos sulfónicos del petróleo, ácidos naftalenosulfónicos mono- y polisustituidos con ceras, ácidos sulfónicos sustituidos, tales como los ácidos cetilbencenosulfónicos, ácidos cetilfenilsulfónicos y similares, los ácidos sulfónicos alifáticos, tales como ácidos sulfónicos de cera parafina, ácidos sulfónicos de cera parafina sustituidos con hidroxilo, etc., los ácidos sulfónicos cicloalifáticos, ácidos naftalenosulfónicos del petróleo, ácido cetilciclopentilsulfónico, ácidos ciclohexilsulfónicos mono- y polisustituidos con ceras y similares. La expresión "ácidos sulfónicos del petróleo" pretende incluir todos los ácidos sulfónicos que se obtienen directamente a partir de productos del petróleo.

45

50

55

ES 2 329 446 T3

Sulfonatos de metales del Grupo II típicos adecuados para ser usados en la presente invención incluyen los sulfonatos metálicos cuyos ejemplos son los siguientes: bencenosulfonato de calcio de aceite blanco, bencenosulfonato de bario de aceite blanco, bencenosulfonato de magnesio de aceite blanco, dipolipropenobencenosulfonato de calcio, dipolipropenobencenosulfonato de bario, dipolipropenobencenosulfonato de magnesio, sulfonato de calcio de caoba del petróleo, sulfonato de bario de caoba del petróleo, sulfonato de magnesio de caoba del petróleo, triacontilsulfonato de calcio, triacontilsulfonato de magnesio, laurilsulfonato de calcio, laurilsulfonato de bario, laurilsulfonato de magnesio, etc. La concentración del sulfonato metálico que se puede emplear puede variar en un amplio intervalo dependiendo de la concentración de las partículas de borato de metal alcalino. Sin embargo, cuando está presente, la concentración de detergente variará generalmente de 0,2 a 10 por ciento en peso y preferiblemente de 3 a 7 por ciento en peso, con respecto al peso total de la dispersión oleosa del borato hidratado. Además, las composiciones de esta invención pueden contener una mezcla de un sulfonato metálico y un dispersante sin cenizas, como se ha descrito anteriormente, en la que la relación es un factor para obtener la estabilidad apropiada de la dispersión oleosa del borato de metal alcalino hidratado.

15 *El aceite de viscosidad lubricante*

El aceite lubricante al que se añade el borato de metal alcalino hidratado y el dispersante para formar la dispersión oleosa del borato de metal alcalino hidratado puede ser cualquier aceite lubricante de base hidrocarbonada o una reserva de aceite de base sintética. De forma similar, estos aceites lubricantes se pueden añadir a la dispersión oleosa del borato de metal alcalino hidratado y a las composiciones de aditivo que las contienen, como se ha descrito anteriormente, en cantidades adicionales para elaborar las composiciones oleosas terminadas. Los aceites lubricantes de base hidrocarbonada se pueden obtener a partir de fuentes sintéticas o naturales y pueden tener base parafínica, naftalénica o aromática, o sus mezclas. El aceite diluyente puede ser natural o sintético y puede tener diferentes grados de viscosidad.

En la dispersión oleosa del borato de metal alcalino hidratado, el aceite lubricante comprende generalmente de 30 a 70 por ciento en peso, más preferiblemente de 45 a 55 por ciento en peso, con respecto al peso total de la dispersión oleosa del borato de metal alcalino hidratado.

En general, la dispersión oleosa del borato de metal alcalino hidratado está presente en la composición de aditivo de la invención en el intervalo de 10 a 90 por ciento en peso, con respecto al peso total de la composición de aditivo.

35 *La dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal*

La composición de aditivo de la presente invención contiene adicionalmente una dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal.

El nitruro de boro hexagonal, o h-BN, es una forma hexagonal, similar al grafito, del nitruro de boro que tiene una estructura en capas y anillos planos de 6 miembros de átomos de boro y nitrógeno alternativamente. En láminas alternas, los átomos de boro están directamente sobre los átomos de nitrógeno. El nitruro de boro hexagonal se puede preparar calentando óxido bórico, ácido bórico o sales del ácido bórico con cloruro de amonio, cianuros alcalinos o cianamida de calcio a presión atmosférica. El nitruro de boro hexagonal también se puede preparar mediante la reacción del tricloruro de boro o trifluoruro de boro con amoniaco. Una discusión sobre el nitruro de boro hexagonal se puede encontrar, por ejemplo, en Kirk-Obmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, cuarta edición, Vol. 4, págs. 427-429, John Wiley and Sons, Nueva York, 1992.

Generalmente el nitruro de boro hexagonal tendrá un tamaño medio de partícula de menos de 1 micrón. Preferiblemente el nitruro de boro hexagonal tendrá una distribución de tamaños de partícula en la que 90% o más de las partículas son menores de aproximadamente 0,5 micrones (500 nanómetros, nm), con un tamaño medio de partícula preferido de menos de aproximadamente 0,3 micrones (300 nm).

Típicamente, la dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal contendrá de 1 a 50 por ciento en peso del nitruro de boro hexagonal, preferiblemente de 1 a 20 por ciento en peso y más preferiblemente de 5 a 15 por ciento en peso, con respecto al peso total de la dispersión oleosa.

Preferiblemente, la dispersión oleosa del nitruro de boro hexagonal contendrá un tensioactivo como estabilizador de la dispersión oleosa. Tensioactivos típicos para ser usados como estabilizadores incluyen copolímeros de etileno-propileno o terpolímeros de etileno, propileno y un dieno no conjugado, generalmente denominados terpolímeros de etileno-propileno-dieno, copolímeros de etileno-propileno injertados con un grupo funcional vinilo que contenga nitrógeno elegido entre el grupo que consiste en N-vinilpirrolidona y N-vinilpiridina, y similares. El copolímero de etileno-propileno tiene generalmente un peso molecular medio en el intervalo de 22.000 a 200.000. Un tensioactivo preferido es un copolímero de etileno-propileno que tiene esencialmente iguales proporciones de monómeros de etileno y de propileno y un peso molecular medio de 22.000 a 40.000. Cuando está presente, la concentración de tensioactivo en la dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal variará generalmente de 0,1 a 25 por ciento en peso, preferiblemente de 2 a 7 por ciento en peso y más preferiblemente de 3,0 a 5,0 por ciento en peso, con respecto al peso total de la dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal.

ES 2 329 446 T3

El aceite lubricante usado para preparar la dispersión oleosa del nitruro de boro hexagonal se puede elegir entre el mismo grupo de aceites lubricantes naturales o sintéticos descritos anteriormente para ser usados en la dispersión oleosa del borato de metal alcalino hidratado, pero se ha encontrado que también otros vehículos fluidos pueden ser satisfactorios, incluyendo aceites vegetales tales como aceite de semilla de colza; hidrocarburos líquidos, tales como naftas alifáticas y aromáticas y sus mezclas; fluidos lubricantes sintéticos, tales como polialfaolefinas, poliglicoles, fluidos de diésteres y mezclas de estos líquidos. Además, el aceite usado para elaborar la dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal puede ser el mismo o diferente que el aceite lubricante usado en la preparación de la dispersión oleosa del borato de metal alcalino hidratado. Aceites típicos para la preparación de la dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal incluyen las aceites con bases del Grupo I y Grupo II, tal como el aceite de petróleo disolvente neutro 150.

En general, la dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal está presente en la composición de aditivo de la invención en el intervalo de 10 a 90 por ciento en peso, con respecto a la cantidad total de la composición de aditivo.

Formulaciones

Las composiciones de aditivo de la presente invención que contienen dispersiones oleosas de borato de metal alcalino y de nitruro de boro hexagonal (como se ha descrito en la parte anterior de la presente memoria) se pueden mezclar además con aditivos adicionales para elaborar paquetes de aditivo que contienen la presente composición de aditivo. Esos paquetes de aditivo comprenden generalmente de 10 a 80 por ciento en peso de la composición de aditivo de la presente invención descrita anteriormente y de 90 a 20 por ciento en peso de uno o más aditivos convencionales elegidos entre el grupo que consiste en dispersantes sin cenizas (0-10%), detergentes (0-5%), hidrocarburos sulfurados (0-40%), hidrógenofosfatos de dialquilo (0-15%), ditiofosfatos de zinc (0-20%), fosfatos y/o tio- o ditiofosfatos de alquilamonio (0-20%), fosfitos (0 a 10%), ésteres de ácidos grasos con polialcoholes (0-10%), 2,5-dimercapto-tiadizol (0-5%), benzotriazol (0-5%), disulfuro de molibdeno dispersado (0-5%), inhibidores de la espuma (0-2%) e imidazolininas (0-10%) y similares, estando cada porcentaje en peso referido al peso total de la composición.

Las composiciones oleosas totalmente terminadas y formuladas de esta invención se pueden formular a partir de estos paquetes de aditivo mediante mezcla adicional con un aceite de viscosidad lubricante. Preferiblemente el paquete de aditivo descrito anteriormente se añade a un aceite de viscosidad lubricante en una cantidad de 1 a 20 por ciento en peso, preferiblemente de 2 a 15 por ciento en peso, para proporcionar la composición de aceite terminada, estando el porcentaje en peso del paquete de aditivo referido al peso total de la composición.

Otros aditivos distintos pueden estar presentes en los aceites lubricantes de la presente invención. Estos aditivos incluyen antioxidantes, inhibidores de la oxidación, inhibidores de la corrosión, agentes de presión extrema, agentes antiespuma, otros agentes antidesgaste y otros varios aditivos bien conocidos en la técnica.

Ejemplos

La invención se ilustrará adicionalmente mediante los siguientes ejemplos que describen modos de realización particularmente ventajosos. Los ejemplos se proporcionan para ilustrar la presente invención y no pretenden limitarla.

Ejemplo 1

La composición de aditivo de la presente invención se evaluó en un aceite lubricante analizando sus propiedades antiagarrotamiento siguiendo un ensayo que usa un banco SAE N° 2 y que evalúa los fluidos de transmisión durante la sincronización. Los pares de fricción usados en este banco comprenden un anillo sincronizador de latón y un cono de piñón de acero.

Durante cada ciclo del ensayo, el cono está rotando a una velocidad dada, después el anillo se mueve a lo largo del eje del cono para su frenado hasta que se bloquea. Al final de cada ciclo el anillo se separa.

Si se produce el agarrotamiento, se mide un par de agarrotamiento cuando se reanuda la rotación del cono. Durante el ensayo, el aceite lubricante y las partes metálicas se calientan hasta una temperatura entre aproximadamente 60°C y 90°C. La presión de contacto es de aproximadamente 20 MPa y la velocidad de deslizamiento inicial es de 1,6 m/s.

El coeficiente de antiagarrotamiento para este ensayo se calculó como sigue:

$$\text{coeficiente de antiagarrotamiento} = 1 - \frac{(\text{N}^\circ \text{ de ciclos con agarrotamiento})}{(\text{N}^\circ \text{ total de ciclos en el ensayo})}$$

Consecuentemente, un coeficiente de antiagarrotamiento de 0 indica la presencia de agarrotamiento del cono en el anillo durante cada ciclo del ensayo. Inversamente, un coeficiente de antiagarrotamiento de 1 indica que no se observó ningún agarrotamiento durante la total duración del ensayo. Por lo tanto, cuando mayor sea el coeficiente de antiagarrotamiento, hasta un máximo de 1, mejor son las propiedades de antiagarrotamiento del aceite lubricante.

ES 2 329 446 T3

Las composiciones de aceite lubricante para el ensayo se formularon como se indica a continuación.

Composición lubricante 1

5 Se preparó una composición lubricante que contenía lo siguiente:

- (a) 7 por ciento en peso de una dispersión oleosa de triborato de potasio hidratado, en la que la dispersión oleosa contenía aproximadamente 30 por ciento en peso de triborato de potasio hidratado dispersado en un aceite neutro 150 N;
- 10 (b) 10 por ciento en peso de una dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal, en la que la dispersión oleosa contenía aproximadamente 10 por ciento en peso de sólidos de nitruro de boro hexagonal dispersados en un aceite neutro 150 N que contenía un agente estabilizante; y
- 15 (c) 83 por ciento en peso de una mezcla 50/50 de aceite neutro (150 N más 600 N) y un aceite polialfaolefínico sintético.

Composición lubricante 2

20 Se preparó una composición lubricante 2 que contenía lo siguiente:

- (a) 7 por ciento en peso de una dispersión oleosa de triborato de potasio hidratado, en la que la dispersión oleosa contenía aproximadamente 30 por ciento en peso de triborato de potasio hidratado dispersado en un aceite neutro 150 N;
- 25 (b) 5 por ciento en peso de una dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal, en la que la dispersión oleosa contenía aproximadamente 10 por ciento en peso de sólidos de nitruro de boro hexagonal dispersados en un aceite neutro 150 N que contenía un agente estabilizante; y
- 30 (c) 88 por ciento en peso de una mezcla 50/50 de aceite neutro (150 N más 600 N) y un aceite polialfaolefínico sintético.

Composición lubricante 3

35 Se preparó una composición lubricante 3 que contenía lo siguiente:

- (a) 7 por ciento en peso de una dispersión oleosa de triborato de potasio hidratado, en la que la dispersión oleosa contenía aproximadamente 30 por ciento en peso de triborato de potasio hidratado dispersado en un aceite neutro 150 N;
- 40 (b) 2,5 por ciento en peso de una dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal, en la que la dispersión oleosa contenía aproximadamente 10 por ciento en peso de sólidos de nitruro de boro hexagonal dispersados en un aceite neutro 150 N que contenía un agente estabilizante; y
- 45 (c) 90,5 por ciento en peso de una mezcla 50/50 de aceite neutro (150 N más 600 N) y un aceite polialfaolefínico sintético.

Composición lubricante A (comparativa)

50 Se preparó una composición lubricante que contenía lo siguiente:

- (a) 7 por ciento en peso de una dispersión oleosa de triborato de potasio hidratado, en la que la dispersión oleosa contenía aproximadamente 30 por ciento en peso de triborato de potasio hidratado dispersado en un aceite neutro 150 N; y
- 55 (b) 93 por ciento en peso de una mezcla 50/50 de aceite neutro (150 N más 600 N) y un aceite polialfaolefínico sintético.

Composición lubricante B (comparativa)

60 Se preparó una composición lubricante que contenía lo siguiente:

- (a) 10 por ciento en peso de una dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal, en la que la dispersión oleosa contenía aproximadamente 10 por ciento en peso de sólidos de nitruro de boro hexagonal dispersados en un aceite neutro 150 N que contenía un agente estabilizante; y
- 65 (b) 90 por ciento en peso de una mezcla 50/50 de aceite neutro (150 N más 600 N) y un aceite polialfaolefínico sintético.

ES 2 329 446 T3

Se evaluaron las características de antiagarrotamiento en las composiciones lubricantes anteriores en el ensayo de sincronización descrito anteriormente. También se ensayó un aceite base que contenía una mezcla 50/50 de aceite neutro 150 N y 600 N, sin aditivos. Los resultados de esta evaluación se muestran en la tabla I.

5

TABLA I

10

15

20

25

Muestra	Nº de ciclos con agarrotamiento del cono en el anillo	Nº total de ciclos	Coefficiente antiagarrotamiento
Aceite base	5.000	5.000	0
Composición comparativa A	8.100	8.100	0
Composición comparativa B	6.600	6.600	0
Composición 1	1.200	7.500	0,84
Composición 2	1.600	8.710	0,82
Composición 3	300	10.560	0,97

30

Los datos anteriores demuestran que la composición de aditivo de la presente invención proporciona características de antiagarrotamiento significativas y muestran una mejora notable sobre las composiciones comparativas.

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 329 446 T3

REIVINDICACIONES

1. Una composición de aditivo para un aceite de transmisión que comprende:

- (a) una dispersión oleosa de un borato de metal alcalino hidratado, y
- (b) una dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal;

en la que la relación en peso entre el borato de metal alcalino hidratado y el nitruro de boro hexagonal está en el intervalo de 95:5 a 5:95.

2. La composición de aditivo según la reivindicación 1, en la que el metal alcalino en el borato de metal alcalino hidratado es sodio o potasio.

3. La composición de aditivo según la reivindicación 2, en la que el metal alcalino es potasio.

4. La composición de aditivo según la reivindicación 3, en la que el borato de metal alcalino hidratado es triborato de potasio hidratado.

5. La composición de aditivo según la reivindicación 1, en la que la dispersión oleosa de borato de metal alcalino hidratado contiene un borato de metal alcalino hidratado, un dispersante y un aceite de viscosidad lubricante.

6. La composición de aditivo según la reivindicación 5, en la que la dispersión oleosa de borato de metal alcalino hidratado contiene de 10 a 75 por ciento en peso del borato de metal alcalino hidratado, con respecto al peso total de la dispersión oleosa.

7. La composición de aditivo según la reivindicación 5, en la que la dispersión oleosa de borato de metal alcalino hidratado contiene de 2 a 40 por ciento en peso de dispersante, con respecto al peso total de la dispersión oleosa.

8. La composición de aditivo según la reivindicación 5, en la que la dispersión oleosa de borato de metal alcalino hidratado contiene adicionalmente un detergente.

9. La composición de aditivo según la reivindicación 8, en la que la dispersión oleosa de borato de metal alcalino hidratado contiene de 0,2 a 10 por ciento en peso de detergente, con respecto al peso total de la dispersión oleosa.

10. La composición de aditivo según la reivindicación 1, en la que la dispersión oleosa de borato de metal alcalino hidratado está presente en la composición de aditivo en el intervalo de 10 a 90 por ciento en peso, con respecto al peso total de la composición de aditivo.

11. La composición de aditivo según la reivindicación 1, en la que el nitruro de boro hexagonal tiene una distribución de tamaños de partícula en la que 90% o más de las partículas son menores que aproximadamente 0,5 micrones.

12. La composición de aditivo según la reivindicación 1, en la que la dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal contiene un aceite de viscosidad lubricante y de 1 a aproximadamente 50 por ciento en peso de nitruro de boro hexagonal, con respecto al peso total de la dispersión oleosa.

13. La composición de aditivo según la reivindicación 12, en la que la dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal contiene adicionalmente un tensioactivo como estabilizante.

14. La composición de aditivo según la reivindicación 1, en la que la dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal está presente en la composición de aditivo en el intervalo de 10 a 90 por ciento en peso, con respecto al peso total de la composición de aditivo.

15. Una composición de aceite lubricante que comprende una cantidad importante de un aceite de transmisión de viscosidad lubricante y una cantidad eficaz para reducir el agarrotamiento del sincronizador de una composición de aditivo que comprende:

- (a) una dispersión oleosa de un borato de metal alcalino hidratado, y
- (b) una dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal;

en la que la relación en peso entre el borato de metal alcalino hidratado y el nitruro de boro hexagonal está en el intervalo de 95:5 a 5:95.

ES 2 329 446 T3

16. La composición de aceite lubricante según la reivindicación 15, en la que la composición de aceite lubricante contiene de 1 a 20 por ciento en peso de la composición de aditivo, con respecto al peso total de la composición de aceite lubricante.

5 17. La composición de aceite lubricante según la reivindicación 15, en la que el aceite de transmisión es un aceite para cambios de transmisión manual.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65