

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 640 391**

51 Int. Cl.:

C10M 169/04 (2006.01)

C10M 129/40 (2006.01)

C10M 133/06 (2006.01)

C10N 30/06 (2006.01)

C10N 40/04 (2006.01)

C10N 40/25 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.10.2014 PCT/EP2014/072586**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.04.2015 WO15059162**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.10.2014 E 14786921 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2017 EP 3060638**

54 Título: **Sales de aminas grasas como agentes modificadores de la fricción para lubricantes**

30 Prioridad:

25.10.2013 EP 13190319

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

02.11.2017

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)
Stationsstraat 77
3811 MH Amersfoort, NL**

72 Inventor/es:

LUNDGREN, SARAH

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 640 391 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

Sales de aminas grasas como agentes modificadores de la fricción para lubricantes

Campo técnico de la invención

5 La presente invención se refiere al uso de sales de aminas grasas como agentes modificadores de la fricción para aceites lubricantes, especialmente para motores de combustión interna, y también a una composición de aceite lubricante que comprende estos agentes modificadores de la fricción.

Antecedentes técnicos de la invención

10 La economía de combustible es una característica importante en el desarrollo de motores, combustibles y lubricantes. Disminuyendo la fricción del motor, se pierde menos energía y se gasta más energía en mover el vehículo. Consecuentemente, un vehículo puede funcionar durante más tiempo con la misma cantidad de combustible.

15 El aceite de motor se utiliza para la lubricación, enfriamiento y limpieza de los motores de combustión interna. Por lo tanto, su función principal es ayudar a que las superficies se deslicen entre sí evitando el desgaste del motor. La mayoría de los aceites para motores se derivan de petróleo crudo, con aditivos para mejorar ciertas propiedades. La mayor parte del aceite de motor consiste típicamente en hidrocarburos con entre 18 y 34 átomos de carbono. Una de las propiedades más importantes del aceite de motor en el mantenimiento de una película lubricante entre las piezas móviles es su viscosidad, que debe ser lo suficientemente alta para mantener una película lubricante, pero lo suficientemente baja como para que el aceite fluya libremente hasta llegar a las piezas del motor en todas las condiciones que lo más probablemente se encontrarán. Un parámetro importante a este respecto es el índice de viscosidad, que es una medida de cuánto cambia la viscosidad del aceite debido a la temperatura. Un índice de viscosidad más alto indica que la viscosidad cambia menos con la temperatura que un índice de viscosidad más bajo.

25 A una velocidad suficientemente lenta de las piezas móviles o viscosidades suficientemente bajas, las asperezas de las superficies entran en contacto. En esta etapa, las superficies sólo estarán protegidas por una película muy fina sobre cada superficie. Uno de los aditivos que forman esta película es el aditivo antidesgaste dialquil-ditiofosfato de zinc, ZDDP. ZDDP evita el desgaste de las superficies metálicas al reaccionar con los óxidos metálicos sobre la superficie metálica para crear una película protectora de sulfuro metálico (para la mayoría de los motores, la película es sulfuro de hierro). Esta película de sulfuro suave protege las piezas del motor sacrificándose en lugar de usar la superficie metálica más dura.

30 Otro tipo de aditivos son los agentes modificadores de la fricción, que se mueven a la superficie para crear una película. Un agente modificador de la fricción común es el compuesto ditiocarbamato de molibdeno. Este agente modificador de la fricción funciona descomponiéndose en la superficie para formar una capa de láminas de disulfuro de molibdeno. Estas láminas consisten en una estructura en forma de placas que contiene capas de átomos de molibdeno intercalados entre capas de átomos de azufre. Entre cada capa adyacente de átomos de azufre están los enlaces débiles que permiten que cada placa se deslice fácilmente sobre la otra, dando como resultado un bajo coeficiente de fricción.

40 El documento US 4.314.907 se refiere a composiciones de aditivos de aceites para motores de combustión interna que contienen al menos un ditiofosfato, al menos una amida de ácido graso y un fluorografito CF_x, en el que x está entre 0,6 y 1, y aceites que contienen tales composiciones. La amida grasa podría, p. ej., prepararse por reacción entre alquilen-diaminas y ácidos grasos.

El documento US 5.174.914 se refiere a una composición lubricante líquida acuosa para un sistema transportador accionado por cadena, composición que incluye sales de diaminas de ácidos grasos, un hidrótopo para proporcionar suficiente solubilidad acuosa, un tensioactivo aniónico o no iónico y un agente quelante.

45 El documento US 5.549.838 se refiere a composiciones de aceites de trabajo hidráulicos para uso en tampones que comprenden un éster de ácido fosfórico y/o un éster de ácido fosforoso y al menos un tipo de un compuesto nitrogenado seleccionado del grupo que consiste en un aducto de óxido de alquilen de una monoamina alifática, una poliamina alifática, una sal de la poliamina con un ácido alifático que tiene 6-22 átomos de carbono, y una monoamina alifática. La sal es preferiblemente una en la que se ha hecho reaccionar con la poliamina alifática un ácido alifático por átomo de nitrógeno en la poliamina alifática, para formar una sal tal como etilendiamina-dimiristato de octilo.

50 El documento US 2009/0005278 A1 se refiere a una composición de aceite lubricante para motores de combustión interna que comprende un aceite base que tiene una viscosidad lubricante y aditivos compuestos de: a) una sal de un metal alcalino o alcalinotérreo y un alquilsalicilato y/o alquilcarboxilato, b) un dispersante sin cenizas que contiene átomos de nitrógeno y/o un agente mejorador del índice de viscosidad dispersivo que contiene átomos de nitrógeno, e) una sal neutra de un ácido graso y una amina grasa, y d) un inhibidor de la oxidación, composición la cual es eficaz para lubricar motores diésel que utilizan un combustible de bajo contenido en azufre. Los compuestos preferidos e) están ejemplificados por sales del ácido oleico con diferentes monoaminas grasas y por una sal de 2 moles de ácido oleico con un mol de N-oleilpropilendiamina.

El documento US 4.581.039 se refiere a ciertos hidrocarbilo-hidrocarbilo-diamino-carboxilatos, que se pueden preparar mediante la reacción entre una diamina apropiada y un ácido monocarboxílico orgánico, y a composiciones lubricantes y combustibles que los contienen. Los productos pueden formarse a partir de una diamina y un ácido monocarboxílico, o de una diamina y dos ácidos monocarboxílicos.

5 Sin embargo, todavía existe la necesidad de composiciones más eficaces de aceites lubricantes.

Sumario de la invención

Es un objeto de la presente invención proporcionar un producto que reduzca la fricción de los aceites lubricantes, mejorando así la economía de combustible.

10 Ahora, sorprendentemente se ha encontrado que una sal de amina grasa parcialmente neutralizada funciona como un excelente agente modificador de la fricción para un aceite lubricante que se utilice en, por ejemplo, un motor de combustión interna o una caja de cambios.

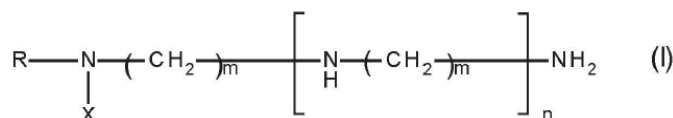
Breve descripción de los dibujos

La figura 1 representa los resultados del ejemplo 1.

La figura 2 representa los resultados del ejemplo 2.

15 **Descripción detallada de la invención**

Un primer aspecto de la presente invención se refiere al uso como un agente modificador de la fricción para un aceite lubricante, especialmente para motor de combustión interna, de una sal de amina grasa parcialmente neutralizada donde la amina grasa tiene la fórmula



20 donde R es un grupo hidrocarbilo que tiene 12-24, preferiblemente 14-24, más preferiblemente 16-24 y lo más preferiblemente 18-24 átomos de carbono; X es H, un grupo alquilo de C1-C4, preferiblemente un grupo metilo, bencilo o -CH₂CH₂CH₂NH₂, m es 2 ó 3, preferiblemente 3, y n es 0-3, preferiblemente 0-2, y lo más preferiblemente 0-1, siempre que cuando n es 0, entonces X es CH₂CH₂CH₂NH₂ y m es 3; y donde el ácido que neutraliza la amina grasa tiene la fórmula R'COOH (II), donde R'CO es un grupo acilo que tiene 16-24 átomos de carbono; y donde la
 25 relación molar entre los moles de átomos de nitrógeno en la amina grasa y los moles de ácido graso es de 5:1 a 1,25:1, preferiblemente de 2,5:1 a 1,5:1.

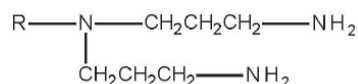
Por lo tanto, en promedio debe neutralizarse entre 20% y 80% de los átomos de nitrógeno presentes en la molécula.

30 Los grupos R y R' en la fórmula (I) y (II) podrían ser independientemente saturados o insaturados, preferiblemente insaturados, o lineales o ramificados. Convenientemente, los grupos R y R' se derivarían de ácidos grasos de origen natural y, por tanto, serían normalmente lineales.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a una composición de aceite lubricante que comprende el producto (I) parcialmente neutralizado con ácido.

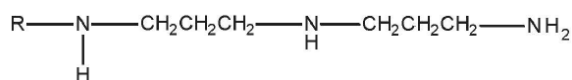
35 Un tercer aspecto de la presente invención se refiere a un método para la lubricación de superficies móviles mutuamente interconectadas poniendo las superficies en contacto con una composición de aceite lubricante como se ha descrito anteriormente. Preferentemente, las superficies son piezas de un motor de combustión interna o de una caja de cambios.

En una realización la amina grasa tiene la fórmula



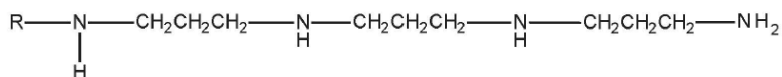
y el ácido es ácido oleico.

40 En una segunda realización la amina grasa tiene la fórmula



y el ácido es ácido graso de soja.

En una tercera realización la amina grasa tiene la fórmula



y el ácido es ácido erúcido.

Los productos (I) anteriormente mencionados se fabrican mediante procedimientos bien conocidos en la técnica, tal como se describe en "Aliphatic Amines", parte 7, de Karsten Eller, Erhard Henkes, Roland Rossbacher, y Harmut Hoke en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, publicada en línea el 15 de Junio de 2000.

5 Aminas grasas adecuadas son N,N-bis (3-aminopropil) (alquilo de semilla de colza)amina, N,N-bis(3-aminopropil)(alquilo de sebo)amina, N,N-bis(3-aminopropil)(alquilo de soja)amina, N,N-bis(3-aminopropil)oleilamina, N,N-bis(3-aminopropil)erucilamina, N-oleil-N'-(3-aminopropil)-1,3-propanodiamina, N-(alquilo de sebo)-N'-(3-aminopropil)-1,3-propanodiamina, N-(alquilo de semilla de colza)-N'-(3-aminopropil)-1,3-propanodiamina, N-(alquilo de soja)-N'-(3-aminopropil)-1,3-propanodiamina, N-erucil-N'-(3-aminopropil)-1,3-propanodiamina, N-(3-aminopropil)-N'-[3-(erucilamino)propil]-1,3-propanodiamina, N-(3-aminopropil)-N'-[3-(9-octadecenilamino)propil]-1,3-propanodiamina y N-(3-aminopropil)-N'-[3-(alquilamino de semilla de colza)propil]-1,3-propanodiamina.

Ácidos grasos adecuados son ácido graso de semilla de colza, ácido graso de soja, ácido graso de sebo, ácido oleico y ácido erúcido.

15 La composición de aceite lubricante comprende preferiblemente

- un aceite base perteneciente al Grupo I-V de acuerdo con la categorización API 1509, Apéndice E; y
- 0,05-5% en peso, basado en el peso total de la composición, de la sal de amina entre la amina grasa que tiene la fórmula (I) y un ácido carboxílico que tiene la fórmula (II).

20 The American Petroleum Institute (API) ha clasificado los aceites base en cinco categorías (API 1509, Apéndice E). Los tres primeros grupos se refinan a partir de aceite crudo de petróleo, los aceites de base del grupo IV son aceites completamente sintéticos (polialfaolefina) y el grupo V es para todos los demás aceites base no incluidos en los Grupos I a IV. Los parámetros importantes son la cantidad de azufre, la cantidad de compuestos saturados (principalmente parafinas) y el índice de viscosidad. En la presente invención se pueden utilizar aceites base de todas las categorías de los grupos I-V, pero los más preferidos son los que pertenecen a los grupos II-IV.

25 La composición preferiblemente comprende al menos 70, más preferiblemente al menos 75 y lo más preferiblemente al menos 80% en peso, basado en el peso total de la composición, del aceite base. La composición puede contener además cantidades menores de otros aditivos, por ejemplo agentes mejoradores del índice de viscosidad tales como copolímeros olefínicos, poliisobutilenos, polimetacrilatos; detergentes tales como sulfonatos, salicilatos y fenatos; dispersantes tales como poliisobutileno succinimidias; aditivos antidesgaste, tales como dialquilditiofosfatos de zinc; otros agentes modificadores de la fricción tales como ditiocarbamida de molibdeno y ésteres de ácidos grasos; Inhibidores de la corrosión tales como imidazolinias; como se usan convencionalmente en aceites lubricantes. La concentración de estos aditivos es típicamente 20-25% en peso de la composición total de aceite lubricante.

La composición puede contener además cantidades menores de agua, preferiblemente como máximo 1% en peso, pero lo más preferiblemente está esencialmente exenta de agua.

35 La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1

Preparación de Triameen OV:Ácido oleico 1:2

40 Se mezclaron 13,11 gramos de Triameen OV (oleil dipropilentriamina, de Akzo Nobel) con 19,99 gramos de RADIACID 0213 (ácido oleico, de Oleon) y la mezcla se calentó a 60°C bajo agitación. La muestra se mantuvo a 60°C durante 30 minutos. La relación molar de amina grasa a ácido oleico fue 1:2, lo que significa que la relación molar entre los moles de nitrógeno en la amina y el ácido graso fue 1,5:1.

Preparación de Triameen OV:Ácido oleico 1:3 (comparación)

45 Se mezclaron 10,71 gramos de oleil dipropilentriamina con 20,02 gramos de RADIACID 0213 (ácido oleico, de Oleon) y la mezcla se calentó a 60°C bajo agitación. La muestra se mantuvo a 60°C durante 30 minutos. La relación molar de amina grasa a ácido oleico fue 1:3, lo que significa que la relación molar entre los moles de nitrógeno en la amina y el ácido graso fue 1:1.

Ensayo de fricción

50 El comportamiento de fricción de los productos se ensayó en una máquina de minitracción (MTM2) de PCS Instruments. Estas probetas y el equipo se limpiaron según el manual. En el perfil de ensayo, se utilizó una carga de 20 N y la temperatura fue de 100°C. Primero se realizó una curva de Stribeck en la que la velocidad se elevó de 5 mm/s a 3105 mm/s y luego se midió la fricción con velocidad constante (100 mm/s) durante 2 horas. Luego se realizó una curva de Stribeck más y en la Figura 1 se muestra esta última curva de Stribeck. Todos los cuatro

agentes modificadores de la fricción en el gráfico se han probado en combinación con 0,5% en peso de un aditivo antidesgaste, T205 zinc propil octil dialquil primario-secundario ditiofosfato (de Tianhe Chemicals TM). La concentración de los agentes modificadores de la fricción es 0,5% en peso. El aceite base utilizado era un aceite base del grupo III. Los nuevos productos se comparan con los componentes utilizados para fabricar el producto.

- 5 Triameen OV:Ácido oleico 1:3 es similar a la triamina utilizada para hacerlo mientras que Triameen OV:Ácido oleico 1:2 disminuyó la fricción en comparación con los componentes utilizados para hacerlo y disminuyó la fricción en comparación con Triameen OV:Ácido oleico 1:3.

Ejemplo 2

Preparación de Triameen YT:Ácido oleico 1:1

- 10 Se mezclaron 30 gramos de Triameen YT (alquil-dipropilentriamina de sebo, de Akzo Nobel) con 20 gramos de RADIACID 0213 (ácido oleico, de Oleon) y la mezcla se calentó a 60°C bajo agitación. La muestra se mantuvo a 60°C durante 30 minutos. La relación molar de amina grasa a ácido oleico fue 1:1, lo que significa que la relación molar entre los moles de nitrógeno en la amina y el ácido graso fue 3:1.

Preparación de Triameen YT:Ácido oleico 1:2

- 15 Se mezclaron 654 gramos de Triameen YT (alquil-dipropilentriamina de sebo, de Akzo Nobel) con 968 gramos de RADIACID 0213 (ácido oleico, de Oleon) y la mezcla se calentó a 60°C bajo agitación. La muestra se mantuvo a 60°C durante 30 minutos. La relación molar de amina grasa a ácido oleico fue 1:2, lo que significa que la relación molar entre los moles de nitrógeno en la amina y el ácido graso fue 1,5:1.

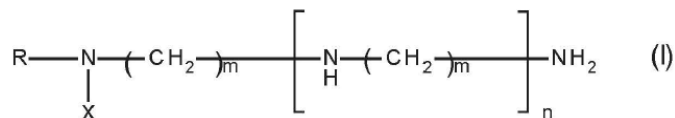
Preparación de Triameen YT:Ácido oleico 1:3 (comparación)

- 20 Se mezclaron 10 gramos de Triameen YT (alquil-dipropilentriamina de sebo, de Akzo Nobel) con 20 gramos de RADIACID 0213 (ácido oleico, de Oleon) y la mezcla se calentó a 60°C bajo agitación. La muestra se mantuvo a 60°C durante 30 minutos. La relación molar de amina grasa a ácido oleico fue 1:3, lo que significa que la relación molar entre los moles de nitrógeno en la amina y el ácido graso fue 1:1.

- 25 El comportamiento de fricción de los productos se ensayó en una máquina de minitracción (MTM2) de PCS Instruments. Estas probetas y el equipo se limpiaron según el manual. En el perfil de ensayo, se utilizó una carga de 20 N y la temperatura fue de 100°C. Primero se realizó una curva de Stribeck en la que la velocidad se elevó de 5 mm/s a 3105 mm/s y luego se midió la fricción con velocidad constante (100 mm/s) durante 2 horas. Luego se realizó una curva de Stribeck más y en la Figura 2 se muestra esta última curva de Stribeck. Todos los cuatro
- 30 agentes modificadores de la fricción en el gráfico se han probado en combinación con 0,5% en peso de un aditivo antidesgaste, T205 zinc propil octil dialquil primario-secundario ditiofosfato (de Tianhe Chemicals TM). La concentración de los agentes modificadores de la fricción es 0,5% en peso. El aceite base utilizado fue un aceite base del grupo III. Los nuevos productos se comparan con los componentes utilizados para fabricar el producto. Triameen YT:Ácido oleico 1:3 tiene una fricción similar al ácido oleico en la región mixta de lubricación y similar a Triameen YT en la región de lubricación límite. El Triameen YT que está parcialmente neutralizado, 1:1 y 1:2,
- 35 disminuyó la fricción mejor que la muestra completamente neutralizada, 1:3. 1:1 y 1:2 son similares en la región límite y 1:1 es la mejor es la región mixta de lubricación.

REIVINDICACIONES

1. Uso de una sal de amina grasa parcialmente neutralizada, en el que la amina grasa tiene la fórmula

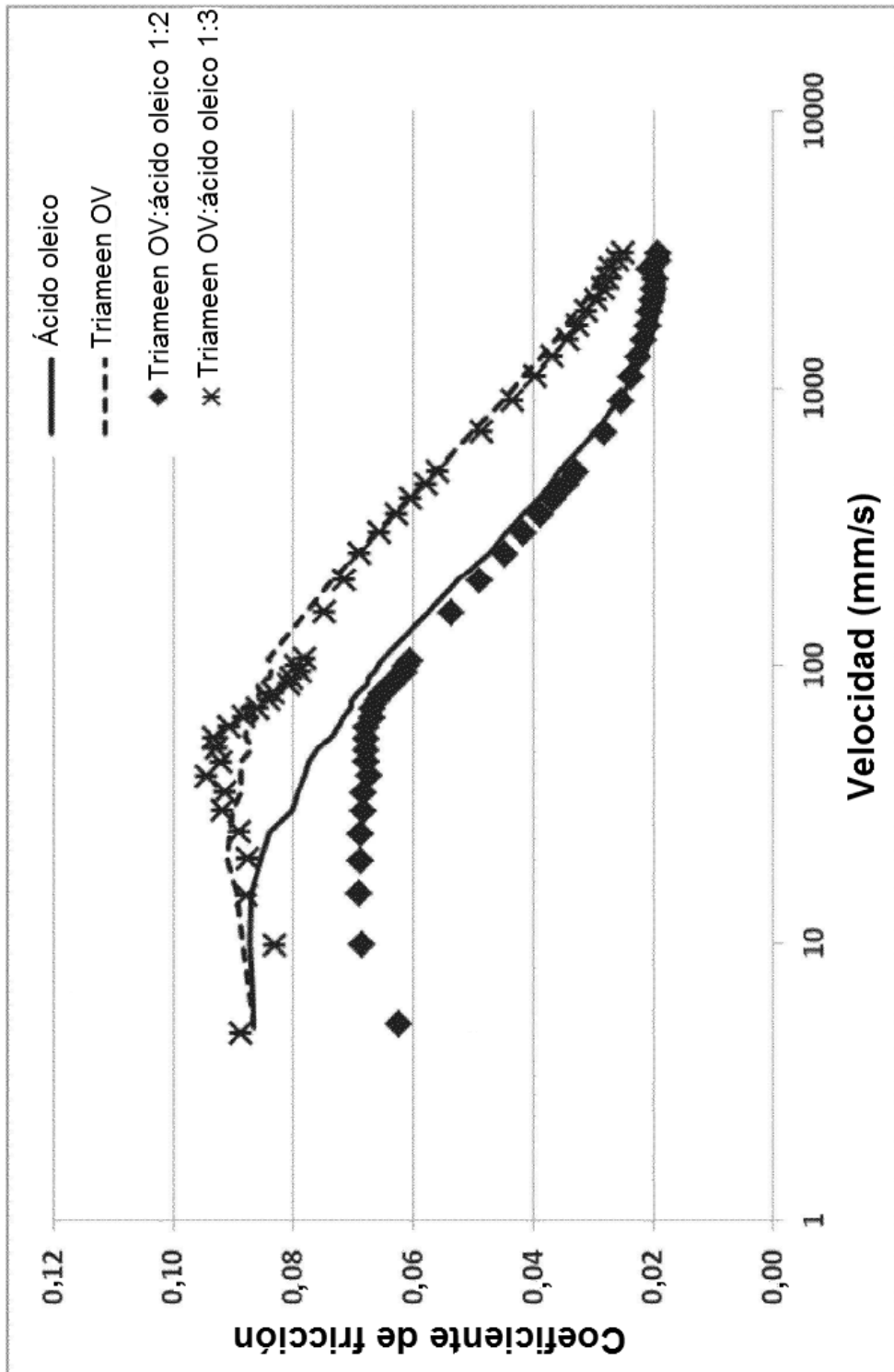


- 5 donde R es un grupo hidrocarbilo que tiene 12-24, preferiblemente 14-24, más preferiblemente 16-24, y lo más preferiblemente 18-24 átomos de carbono; X es H, un grupo alquilo de C1-C4, preferiblemente un grupo metilo, bencilo o -CH₂CH₂CH₂NH₂, m es 2 ó 3, preferiblemente 3, y n es 0-3, preferiblemente 0-2, y lo más preferiblemente 0-1, siempre que cuando n es 0, entonces X es CH₂CH₂CH₂NH₂ y m es 3; y donde el ácido que neutraliza la amina grasa tiene la fórmula R'COOH (II), donde R'CO es un grupo acilo que tiene 16-24 átomos de carbono; y donde la relación molar entre los moles de átomos de nitrógeno en la amina

10 como un agente modificador de la fricción para un aceite lubricante.

2. Uso según la reivindicación 1, en un motor de combustión interna o en una caja de cambios.
3. Uso según la reivindicación 1, en el que m es 3, X es -CH₂CH₂CH₂NH₂ y n es 0, y el ácido graso es ácido oleico.
- 15 4. Uso según la reivindicación 1, en el que m es 3 y n es 1, y el ácido graso es ácido oleico.
5. Una composición de aceite lubricante, que comprende 0,05-5% en peso, basado en el peso total de la composición, de la sal de amina grasa parcialmente neutralizada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
6. Una composición según la reivindicación 5, que comprende;
- 20 a) un aceite base perteneciente al Grupo I-V de acuerdo con la categorización API 1509, Apéndice E
- b) 0,05-5% en peso, basado en el peso total de la composición, de la sal de amina grasa parcialmente neutralizada entre la amina grasa que tiene la fórmula (I) y un ácido carboxílico que tiene la fórmula (II) según la reivindicación 1.
7. Una composición según la reivindicación 6, en la que la relación molar entre los moles de átomos de nitrógeno en la amina grasa (I) y los moles de ácido graso (II) es de 2,5:1 a 1,5:1.
- 25 8. Una composición según la reivindicación 7, que además comprende un inhibidor de la corrosión, un aditivo antidesgaste y un agente mejorador del índice de viscosidad.
9. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, que comprende al menos 70, más preferiblemente al menos 75 y lo más preferiblemente al menos 80% en peso, basado en el peso total de la composición, de dicho aceite base.
- 30 10. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, que comprende como máximo 1% en peso, basado en el peso total de la composición, de agua.
11. Un método para la lubricación de superficies móviles mutuamente interconectadas poniendo las superficies en contacto con una composición de aceite lubricante como se ha descrito en la reivindicación 5.
- 35 12. Un método según la reivindicación 11, donde las superficies son piezas de un motor de combustión interna o de una caja de cambios.

Figura 1



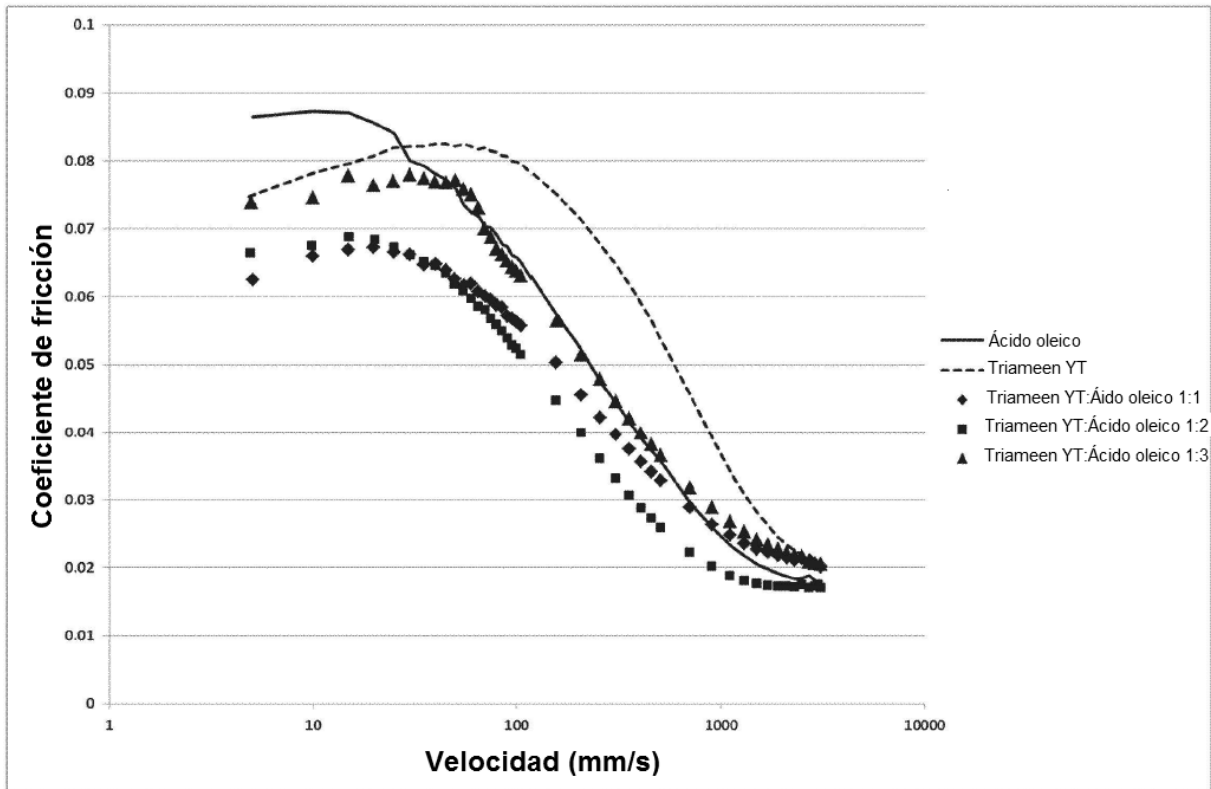


Figura 2