



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 373 298**

② Número de solicitud: 201131590

⑤ Int. Cl.:
C10M 105/62 (2006.01)
C10M 133/08 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

② Fecha de presentación: **03.10.2011**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **02.02.2012**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
02.02.2012

⑦ Solicitante/s:
Universidad Politécnica de Cartagena
Ed. "La Milagrosa"
Plaza Cronista Isidoro Valverde, s/n
30202 Cartagena, Murcia, ES

⑦ Inventor/es: **Bermúdez Olivares, María Dolores;**
Jiménez Ballesta, Ana Eva y
Sanes Molina, José

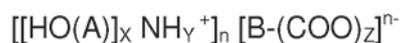
⑦ Agente: **Temño Ceniceros, Ignacio**

⑤ Título: **Líquidos iónicos próticos.**

⑦ Resumen:

Líquidos iónicos próticos.

La presente invención se refiere a un líquido iónico prótico de fórmula general (I), composiciones que comprenden dicho líquido iónico prótico y al uso de los mismos como lubricantes, fluidos de corte o fluidos de mecanizado.



DESCRIPCIÓN

Líquidos iónicos próticos.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se encuadra en general al campo de la ingeniería metalúrgica y nuevos materiales y en particular se refiere a un líquido iónico prótico.

10 **Estado de la técnica**

Los líquidos iónicos (LIs) son sales fundidas que se encuentran en estado líquido a temperatura ambiente y que generalmente están formados por cationes orgánicos voluminosos y aniones orgánicos o inorgánicos. Los LIs presentan una combinación única de propiedades, como son su nula inflamabilidad, amplia ventana electroquímica, elevada estabilidad térmica, amplio rango de *liquidus*, y, una de las más relevantes, presión de vapor prácticamente inexistente. Entre otras muchas aplicaciones científicas y tecnológicas, los LIs están produciendo un profundo impacto en ciencia de materiales y en tribología. Los LIs han mostrado una excelente capacidad como lubricantes de materiales metálicos y cerámicos en condiciones severas de deslizamiento, así como en la reducción de los coeficientes de fricción y tasas de desgaste de termoplásticos y de resinas epoxi.

La primera sal fundida que se encontraba en estado líquido a temperatura ambiente, nitrato de etilamonio ($[C_2H_5NH_3]NO_3$), fue publicada por Walden in 1914 (P. Walden, Bull. Acad. Imper. Sci., 1(1914)1800) pero no fue hasta 1992 en que Wilkes y Zaworotko (J.S. Wilkes, M.J. Zaworotko, Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1992)965) publicaron los primeros LIs estables en presencia de aire y agua, los derivados del catión 1-etil-3-metilimidazolium con los aniones tetrafluoroborato o hexafluorofosfato. Desde entonces, varios grupos de investigación han centrado su atención en el estudio del comportamiento tribológico de los LIs.

Los aceites minerales y sintéticos que se utilizan actualmente para reducir la fricción de mecanismos de máquinas y dispositivos contienen sustancias tóxicas como hidrocarburos aromáticos policíclicos. Los numerosos tipos de aditivos que es preciso añadir para modificar sus propiedades pueden ser incluso más tóxicos y contaminantes. La normativa europea ya prohíbe el uso de plomo o compuestos clorados y prevé reducir progresivamente la presencia de fósforo y azufre en la formulación de lubricantes. Uno de los principales objetivos en el desarrollo de nuevos lubricantes es la formulación de fluidos ecológicos y biocompatibles capaces de mantener unas excelentes prestaciones tribológicas.

La mayoría de los LIs utilizados hasta ahora en tribología, son derivados de imidazolium con los aniones $(BF_4)^-$ o $(PF_6)^-$. Sin embargo, en presencia de agua, estos aniones pueden dar lugar a la formación de HF, que es altamente corrosivo y tóxico. Como consecuencia, se han estudiado LIs basados en aniones más hidrofóbicos como bis-(trifluorometanosulfonil)imida $[(CF_3SO_2)_2N^-]$, pero la presencia de azufre y flúor es un inconveniente en aplicaciones industriales (Directiva Europea 87/101/CEE).

El agua sería un auténtico ecolubricante, barato, no inflamable, de fácil disponibilidad y compresibilidad relativamente baja. No obstante, el agua presenta importantes desventajas debido a su carácter corrosivo, su pobre capacidad lubricante, su elevado punto de fusión y su bajo punto de ebullición.

El uso de aditivos con compuestos activos sobre las superficies e interfaces, intenta minimizar estos inconvenientes (J. Luczak, J. Hupka, J. Thoming, C. Jungnickel, Self-organization of imidazolium ionic liquids in aqueous solution. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 329(2008)125-133). Sin embargo, estos aditivos también deben poseer un coste reducido y cumplir las normas medioambientales. Los aditivos convencionales, desarrollados para aceites minerales, no son adecuados dado que, en su mayoría, son tóxicos o contaminantes y no suelen ser solubles en medio acuoso.

Entre las aplicaciones de los lubricantes basados en agua se encuentran tanto procesos de estado estacionario como los de enfriamiento o laminación, y procesos no estacionarios como las operaciones de mecanizado, corte y conformado. Tanto en un caso como en otro, el agua actúa como refrigerante y lubricante, reduciendo la deformación plástica, mejorando el acabado superficial, disminuyendo la fricción entre la pieza y la máquina-herramienta, alargando la vida útil de la misma y retirando las virutas y partículas de desgaste de la zona de contacto.

Los LIs dan lugar a nanoestructuras ordenadas en disolución. La organización de las moléculas de LI en agua está siendo investigada en la actualidad (B.S. Phillips, J.S. Zabinski, Ionic liquid lubrication effects on ceramics in a water environment. Tribology Letters 17(2004)533-541). Sin embargo, el estudio de la estructura y comportamiento tribológico de los LIs como aditivos en agua es muy limitado (G. Xie, S. Liu, D. Guo, Q. Wang, J. Luo, Investigation of the running-in process and friction coefficient under the lubrication of ionic liquid/water mixture. Applied Surface Science, 255(2009)6408-6414) y se ha centrado en contactos cerámico-cerámico como Si_3N_4/Si_3N_4 . La determinación de las interacciones de superficie en la interfase es un aspecto fundamental para desarrollar las posibles aplicaciones industriales.

Los nuevos LI son compatibles con el medioambiente y solubles tanto en agua, como en aceites lubricantes. Sus aplicaciones no sólo se centrarían en contactos metal-metal, sino también en contactos cerámico-metal, en particular en los contactos con alúmina y otros cerámicos técnicos que en la actualidad no es posible lubricar con agua debido a las altísimas temperaturas que se alcanzan en el contacto entre asperezas (H. Kondo, Protic ionic liquids with ammonium salts as lubricants for magnetic thin film media. Tribol. Lett. 31(2008)211-218).

Los líquidos iónicos próticos (PILs) están formados por la combinación estequiométrica de un ácido de Bronsted y una base de Bronsted (V.H. Álvarez, S. Mattedi, M. Martín-Pastor, M. Aznar, M. Iglesias, Synthesis and thermo-physical properties of two new protic long-chain ionic liquids with oleate anions. Fluid Phase Equilibria, 299 (2010) 42-50). Los PILs pueden suponer una alternativa a los lubricantes derivados de imidazolio con aniones conteniendo flúor, dada su facilidad de obtención, su bajo coste y su baja toxicidad, a la vez que mantienen la capacidad para desarrollar propiedades a medida combinando distintos aniones y cationes, y variando la longitud de las cadenas laterales. La presencia de protones con una elevada movilidad los hace interesantes en numerosas aplicaciones. En nuestro caso, nos interesa también que muchos de ellos son solubles en agua. Hasta ahora, sólo un trabajo (H. Kondo, Protic ionic liquids with ammonium salts as lubricants for magnetic thin film media. Tribol. Lett. 31(2008)211-218) recoge el comportamiento lubricante de PILs, pero los resultados han mostrado que pueden inhibir la corrosión y que sus prestaciones como lubricantes de materiales magnéticos pueden ser superiores a las de perfluoropoliéteres (PFPEs).

Los nuevos PILs contienen diferentes cationes amonio primario o secundario, con grupos etanol y diferente composición y longitud de cadena R en el anión y pueden estar formados por pares catión-anión o por dos cationes y un solo anión derivado de un ácido dicarboxílico. Esta versatilidad permite controlar sus propiedades para utilizarlos como aditivos lubricantes tanto en agua como en lubricantes sintéticos en distintos contactos metal-metal y cerámico-metal.

Uno de los objetivos más importantes que intenta conseguir la investigación actual en tribología, es la reducción de la fricción y el desgaste de aleaciones ligeras de base aluminio, titanio y magnesio. El uso de estas aleaciones en sectores como el automovilístico o el aeroespacial está en rápida expansión debido a sus buenas propiedades específicas. Sin embargo, presentan elevadas tasas de desgaste en comparación con las aleaciones base hierro, y son muy difíciles de lubricar debido a su elevada reactividad con los aditivos de lubricantes convencionales.

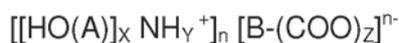
Las solicitudes de patente WO2007055324, WO2010106115, JP2009286858, WO2009113677, WO2010096167 protegen distintos aspectos relacionados con la síntesis y aplicaciones de líquidos iónicos, la mayoría de las cuales se refieren a aplicaciones parciales, como son, lubricantes no acuosos, líquidos iónicos puros o aditivos. Estos líquidos iónicos para uso como lubricantes contienen en su composición cationes orgánicos con grupos aromáticos del tipo de imidazolio, piridinio, etc., aniones que contienen heteroátomos del tipo de halógenos, en su mayoría flúor, fósforo, azufre, etc.

Sin embargo, ninguna de ellas se refiere a líquidos iónicos que cumplan dos requisitos medioambientales imprescindibles como son el estar libres de halógenos, fósforo y azufre y no contener grupos aromáticos.

Existe pues la necesidad de proporcionar un líquido iónico que sea útil como lubricante o aditivo de lubricante, que pueda utilizarse tanto en estado puro como en forma de aditivos de lubricantes acuosos y no acuosos, que no sean contaminantes y pueda usarse en un amplio rango de aplicaciones, desde lubricación de motores hasta fluidos de corte y mecanizado, en contacto con materiales metálicos, aleaciones férreas y no férreas y materiales cerámicos, que tengan propiedades de antifricción, antidesgaste y anticorrosión.

Descripción de la invención

Así pues, la presente invención en un primer aspecto, se refiere a un líquido iónico prótico de fórmula general (I)



donde

x, z, n son iguales o diferentes seleccionados entre 1 ó 2

y es seleccionado de entre 2 ó 3

A y B son iguales o diferentes seleccionados de entre cadenas hidrocarbonadas saturadas o insaturadas,

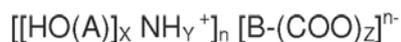
caracterizado porque el líquido iónico prótico no comprende haluros, azufre, fósforo, metales pesados y grupos orgánicos aromáticos.

ES 2 373 298 A1

REIVINDICACIONES

1. Líquido iónico prótico de fórmula general (I)

5



donde

10

x, z, n son iguales o diferentes seleccionados entre 1 ó 2

y es seleccionado de entre 2 ó 3

15

A y B son iguales o diferentes seleccionados de entre cadenas hidrocarbonadas saturadas o insaturadas

caracterizado porque el compuesto no comprende haluros, azufre, fósforo, metales pesados y grupos orgánicos aromáticos.

20

2. Composición que comprende el líquido iónico prótico de fórmula general (I) según la reivindicación 1.

3. Composición según la reivindicación 2 que comprende un fluido base y aditivos.

25

4. Composición según la reivindicación 3, donde el fluido base es seleccionado entre agua o ésteres naturales o sintéticos.

30

5. Composición según la reivindicación 3, donde el aditivo es seleccionado de entre sales con aniones mono o divalentes y dos cationes amonio primario o secundario y/o derivados de un catión amonio con grupos alcohol, aniones carboxilato de cadena larga y/o derivados de ácidos grasos.

6. Composición según la reivindicación 5, donde los aniones y cationes comprenden cadenas de hidrocarburos cortas.

35

7. Composición según la reivindicación 5, donde los cationes amonio comprenden grupos alcohol.

8. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 2-5 para su uso como lubricante, fluido de corte o fluido de mecanizado.

40

45

50

55

60

65

Figura 1

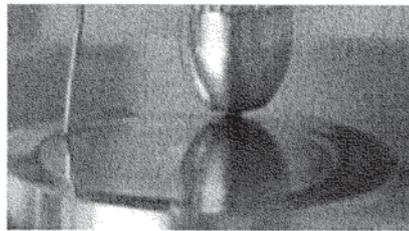
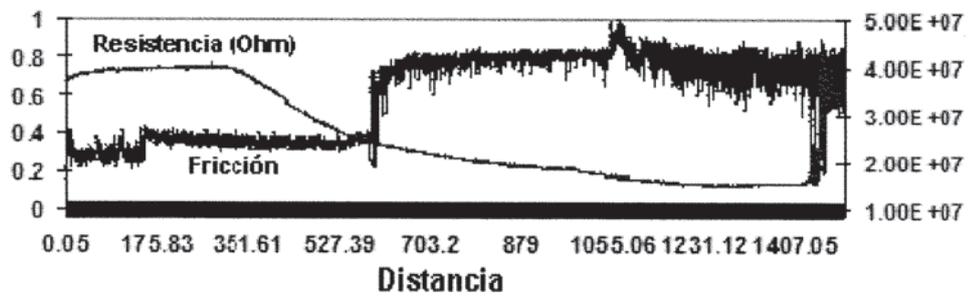


Figura 2

a



b

