

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 405 504**

51 Int. Cl.:

<b>C07F 11/00</b>	(2006.01)	<b>C10M 135/36</b>	(2006.01)
<b>C07F 9/09</b>	(2006.01)	<b>C10M 137/04</b>	(2006.01)
<b>C10M 129/10</b>	(2006.01)	<b>C10M 137/10</b>	(2006.01)
<b>C10M 129/76</b>	(2006.01)	<b>C10M 159/18</b>	(2006.01)
<b>C10M 133/06</b>	(2006.01)	<b>C10M 169/04</b>	(2006.01)
<b>C10M 133/12</b>	(2006.01)	<b>C10N 10/12</b>	(2006.01)
<b>C10M 133/16</b>	(2006.01)	<b>C10N 20/00</b>	(2006.01)
<b>C10M 133/38</b>	(2006.01)	<b>C10N 30/10</b>	(2006.01)
<b>C10M 133/42</b>	(2006.01)	<b>C10N 40/02</b>	(2006.01)
<b>C10M 135/30</b>	(2006.01)	<b>C10N 40/04</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.07.2007 E 07768070 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2013 EP 2039698**

54 Título: **Compuesto de fósforo y molibdeno y método para producir el mismo**

30 Prioridad:

**10.07.2006 JP 2006188948**  
**09.04.2007 JP 2007101757**

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

**31.05.2013**

73 Titular/es:

**ADEKA CORPORATION (100.0%)**  
**2-35, HIGASHIOGU 7-CHOME ARAKAWA-KU**  
**TOKYO 116-8554, JP**

72 Inventor/es:

**TATSUMI, YUKIO;**  
**UMEHARA, KAZUHIRO y**  
**YAMAMOTO, KENJI**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 405 504 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**

Compuesto de fósforo y molibdeno y método para producir el mismo.

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a un compuesto de fósforo y molibdeno, a un método para producir un compuesto de fósforo y molibdeno, a un método para producir un compuesto de fósforo, molibdeno y amina usando el compuesto de fósforo y molibdeno, a un compuesto de fósforo, molibdeno y amina obtenido por el método de producción, y a una composición de aceite lubricante que contiene el compuesto de fósforo y molibdeno y/o el compuesto de fósforo, molibdeno y amina.

**Antecedentes de la invención**

10 Con el fin de aumentar su eficacia a los aceites lubricantes se les añaden varios aditivos tales como aceites para motores, aceites para sistemas de accionamiento y fluidos de corte. Varios aditivos están disponibles, pero, en general, en muchos casos se usan aditivos que contienen metales. Si, por ejemplo, un metal está contenido en un aceite lubricante surgen problemas tales como que el metal se libere en el medio ambiente y provoque varios efectos adversos, y el procedimiento para desechar el aceite lubricante se vuelve complicado. Por lo tanto, se han hecho  
15 extensos estudios para desarrollar un aceite lubricante con un contenido de metales tan bajo como sea posible

Uno de los aditivos que contienen metales que más se desea reemplazar es el ditiofosfato de zinc. El ditiofosfato de zinc es un aditivo que contiene átomos de fósforo y zinc pero tiene capacidad antioxidante y resistencia a la abrasión, y por tanto el compuesto se usa en varios aceites lubricantes. La razón de porqué el ditiofosfato de zinc sea tan detestado es porque el ditiofosfato de zinc tiene varios efectos adversos que se describieron anteriormente.  
20 Sin embargo, entre éstos, cuando el ditiofosfato de zinc se añade a un aceite para motores de automoción, los átomos de fósforo liberados junto con el gas de escape se adhieren a los catalizadores para los gases de escape de automoción dando lugar a una disminución de la actividad del catalizador. Si disminuye la actividad del catalizador, las sustancias nocivas, tales como los óxidos de nitrógeno y de azufre, contenidas en el gas de escape pueden ser liberadas a la atmósfera sin que sean descompuestas por el catalizador del gas de escape.

25 Sin embargo, si la cantidad de ditiofosfato de zinc se reduce hasta una cierta concentración o menor, la capacidad antioxidante se degrada significativamente. Por lo tanto, ha sido imposible reducir la cantidad de ditiofosfato de zinc por debajo de una cierta concentración. Asimismo, si en lugar de la cantidad reducida de ditiofosfato de zinc se coloca una cantidad de un antioxidante, tal como un antioxidante basado en fenol o uno basado en aminas, la formación de lodo en el aceite lubricante aumenta cuando el aceite lubricante se deteriora. Por lo tanto, ha sido  
30 imposible tratar el problema aumentando la cantidad de tales antioxidantes añadidos.

Por consiguiente, se han desarrollado composiciones antioxidantes que tienen diversas composiciones. Por ejemplo, el documento de patente 1 describe un sistema antioxidante que contiene (A) una diarilamina secundaria, (B) al menos un fenol sulfurado estéricamente impedido, y (C) un compuesto de molibdeno soluble en aceites que contiene azufre. Mientras tanto, el documento de patente 2 describe una composición que contiene un aceite lubricante y al  
35 menos un primer antioxidante y un segundo antioxidante, y además el primer antioxidante es una diarilamina secundaria y el segundo antioxidante es 2,2,4-trialquil-1,2-dihidroquinolina o uno de sus polímeros.

El documento de patente 3 describe una composición lubricante que contiene como componentes esenciales un compuesto de molibdeno soluble en aceites, obtenido haciendo reaccionar uno o dos o más compuestos seleccionados de trióxido de molibdeno, ácido molibdico y sus sales alcalinas con un agente reductor, y haciendo  
40 reaccionar a continuación el compuesto resultante con un monofosfato o un difosfato, y un compuesto que contiene azufre.

Documento de patente 1: JP 2001-089782 A

Documento de patente 2: JP 2002-531632 A

Documento de patente 3: JP 62-39696 A.

**45 Descripción de la invención**

Problemas a resolver mediante la invención

Sin embargo, en las composiciones antioxidantes que se describen en los documentos de patente 1 ó 2 anteriores, es imposible reducir la cantidad de ditiofosfato de zinc por debajo de una cierta concentración y, como resultado, no podría reducirse el contenido de fósforo en un aceite lubricante.

50 Mientras tanto, el compuesto de molibdeno soluble en aceites descrito en el documento de patente 3 es un producto obtenido reduciendo un compuesto de molibdeno hexavalente con un agente reductor, haciendo reaccionar el producto resultante con un compuesto ácido de fósforo, y neutralizando el compuesto resultante con un ácido

mineral. Sin embargo, el compuesto de molibdeno soluble en aceites es esencialmente diferente del compuesto de fósforo y molibdeno obtenido por el método de producir un compuesto de fósforo y molibdeno de la presente invención.

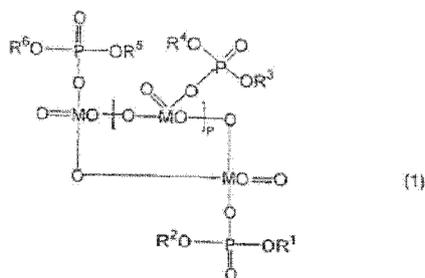
5 Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar: un compuesto de fósforo y molibdeno que puede reducir el contenido de fósforo en un aceite lubricante sin deteriorar la capacidad antioxidante del aceite lubricante; un método para producir el compuesto; un método para producir un compuesto de fósforo, molibdeno y amina usando el compuesto de fósforo y molibdeno; un compuesto de fósforo, molibdeno y amina obtenido mediante el método; y una composición de un aceite lubricante la cual contiene el compuesto de fósforo y molibdeno y/o el compuesto de fósforo, molibdeno y amina y tiene un menor contenido de fósforo.

10 **Medios para resolver los problemas**

Los inventores de la presente invención han realizado extensos estudios, finalizando de este modo la presente invención.

Esto es, la presente invención incluye un compuesto de fósforo y molibdeno representando por la siguiente fórmula general (1):

15 [Fórmula química 1]



En la que R<sup>1</sup> a R<sup>6</sup> representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo, y p representa un número de 1 a 5, siempre que todos los R<sup>1</sup> a R<sup>6</sup> no sean átomos de hidrógeno al mismo tiempo.

20 El compuesto de fósforo y molibdeno puede producirse reduciendo un compuesto de molibdeno hexavalente con un agente reductor; neutralizando el compuesto resultante con un ácido mineral; y haciendo reaccionar el compuesto resultante con un fosfato ácido.

Además, la presente invención incluye un método para producir un compuesto de fósforo, molibdeno y amina que incluye hacer reaccionar el compuesto de fósforo y molibdeno con un compuesto tipo amina.

25 Además, la presente invención incluye un compuesto de fósforo, molibdeno y amina obtenido mediante el método anterior para producir un compuesto de fósforo, molibdeno y amina.

Además, la presente invención incluye una composición de un aceite lubricante que incluye el compuesto de fósforo y molibdeno y/o el compuesto de fósforo, molibdeno y amina.

Efecto de la invención

30 El efecto de la presente invención es proporcionar un compuesto de fósforo y molibdeno y un compuesto de fósforo, molibdeno y amina, los cuales pueden reducir el contenido de fósforo en un aceite lubricante sin deteriorar el efecto antioxidante del aceite lubricante.

**Breve descripción de los dibujos**

La Fig. 1 es un gráfico de fósforo<sup>13</sup>-RMN del compuesto 2.

La Fig. 2 es un gráfico de fósforo<sup>13</sup>-RMN del producto comparativo 2.

35 La Fig. 3 es un gráfico del análisis TOF-MS del compuesto 4.

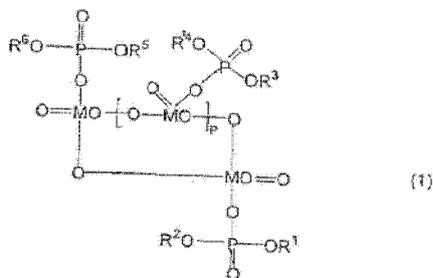
La Fig. 4 es una vista parcialmente ampliada del gráfico de análisis TOF-MS de la Fig. 3.

**El mejor modo de llevar a cabo la invención**

El nuevo compuesto de fósforo y molibdeno de la presente invención es un compuesto representado por la fórmula

general (1):

[Fórmula química 2]



5 El compuesto de fósforo y molibdeno tiene una estructura cíclica formada por ciclación de molibdeno pentavalente y la estructura cíclica incluye tres o más átomos de molibdeno. El valor de p es un número de 1 a 5, y con un valor de p de 2 se forma mucho más fácilmente una estructura cíclica que incluye molibdeno tetranuclear. Si el valor de p excede de 5 se estima que la estructura cíclica puede volverse inestable. Además, cada átomo de molibdeno está enlazado a un fosfato ácido descrito más adelante, y cada uno de R<sup>1</sup> a R<sup>6</sup> es un grupo derivado del fosfato ácido, esto es, un átomo de hidrógeno o un grupo derivado del grupo R descrito más adelante. No todos de R<sup>1</sup> a R<sup>6</sup> pueden ser átomos de hidrógeno al mismo tiempo.

10 El compuesto de fósforo y molibdeno de la presente invención puede servir como un antioxidante de alta eficacia de un aceite lubricante para alcanzar tanto la larga eficacia de drenaje de un aceite lubricante como la reducción del contenido de metales. Además, un compuesto de fósforo, molibdeno y amina obtenido a partir del compuesto de fósforo y molibdeno de la presente invención también puede actuar de la misma manera que anteriormente como un antioxidante de alta eficacia de un aceite lubricante. El compuesto de fósforo y molibdeno y el compuesto de fósforo, molibdeno y amina contienen átomos de molibdeno y de fósforo, y la adición de estos compuestos en pequeñas cantidades puede reducir la cantidad de otro aditivo que contenga metales, dando lugar a una reducción significativa del contenido de metales en comparación con un lubricante convencional.

15 El compuesto de fósforo y molibdeno de la presente invención puede producirse por cualquier método de producción. Por ejemplo, el compuesto se produce preferiblemente: reduciendo un compuesto de molibdeno hexavalente con un agente reductor; neutralizando el compuesto resultante con un ácido mineral; y haciendo reaccionar el compuesto resultante con un fosfato ácido.

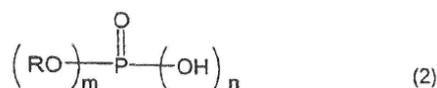
20 En la presente memoria, ejemplos del compuesto de molibdeno hexavalente que puede usarse en el método de producción de un compuesto de fósforo y molibdeno de la presente invención incluyen sales de metales del ácido molibídico (M<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, M representa un átomo de metal) tales como trióxido molibídico, o uno de sus hidratos (MoO<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O), ácido molibídico (H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>), molibdato de sodio, y molibdato de potasio y molibdato de amonio [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> o (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>).4H<sub>2</sub>O], MoOCl<sub>4</sub>, MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, y Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>. De éstos, el trióxido molibídico o sus hidratos, las sales de metales del ácido molibídico, el molibdato de amonio, y compuestos semejantes son preferidos debido a su fácil disponibilidad.

25 Ejemplos del agente reductor que pueden usarse en el método de producción de un compuesto de fósforo y molibdeno de la presente invención incluyen ácido sulfoxílico, ácido ditionoso (hidrosulfito), ácido sulfuroso, ácido piro-sulfuroso, ácido tiosulfúrico, ácido ditiónico, ácido sulfínico, dióxido de tiourea, o sus sales de metales alcalinos o alcalino-térreos. De estos agentes reductores, el ácido sulfínico, el dióxido de tiourea, o sus sales de metales alcalinos o alcalino-térreos son preferidos, y el dióxido de tiourea, o sus sales de metales alcalinos o alcalino-térreos son más preferidos a la vista de su alta reactividad.

30 El ácido mineral que puede usarse en el método de producción de un compuesto de fósforo y molibdeno de la presente invención puede ser uno cualquiera de un ácido monobásico, un ácido dibásico, un ácido tribásico, y uno de sus productos parcialmente neutralizados. Sin embargo, no puede usarse un ácido mineral que contenga átomos de fósforo tal como el ácido fosfórico. Ejemplos del ácido mineral que pueden usarse incluyen ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido nitroso, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido perclórico, ácido clórico, ácido cloroso y ácido hipocloroso. Desde el punto de vista de la eficiencia de la reacción y de la producción de un producto muy puro, son preferidos el ácido clorhídrico, el ácido nítrico y el ácido sulfúrico. Además, son preferidos los compuestos no volátiles debido a su fácil manipulación y el uso de ácido sulfúrico es particularmente preferido.

35 El fosfato ácido a usar en el método de producción de un compuesto de fósforo y molibdeno de la presente invención es un compuesto representado por la fórmula general (2):

[Fórmula química 3]



En la que R representa un grupo hidrocarbano, y m y n representan un número de 1 ó 2, y m + n = 3.

5 Ejemplos de R en la fórmula general (2) incluyen: grupos alquilo tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo isopropilo, un grupo butilo, un grupo butilo terciario, un grupo amilo, un grupo isoamilo, un grupo hexilo, un grupo ciclohexilo, un grupo heptilo, un grupo isoheptilo, un grupo octilo, un grupo isoocilo, un grupo 2-etilhexilo, un grupo nonilo, un grupo isononilo, un grupo decilo, un grupo dodecilo (laurilo), un grupo tridecilo, un grupo tetradecilo (miristilo), un grupo pentadecilo, un grupo hexadecilo (palmitilo), un grupo heptadecilo, un grupo octadecilo (estearilo); grupos alqueno tales como un grupo vinilo, un grupo 1-metiletlenilo, un grupo 2-metiletlenilo, un grupo propenilo, un grupo butenilo, un grupo isobutenilo, un grupo pentenilo, un grupo hexenilo, un grupo heptenilo, un grupo octenilo, un grupo decenilo, un grupo pentadecenilo, un grupo eicosenilo y un grupo tricosenilo; grupos arilo tales como un grupo fenilo, un grupo naftilo, un grupo 2-metilfenilo, un grupo 3-metilfenilo, un grupo 4-metilfenilo, un grupo 4-vinilfenilo, un grupo 3-isopropilfenilo, un grupo 4-isopropilfenilo, un grupo 4-butilfenilo, un grupo 4-isobutilfenilo, un grupo 4-butil terciario-fenilo, un grupo 4-hexilfenilo, un grupo 4-ciclohexilfenilo, un grupo 4-octilfenilo, un grupo 4-(2-etuilhexil)fenilo, y un grupo 4-estearilfenilo; y grupos cicloalquilo tales como un grupo ciclohexilo, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo cicloheptilo, un grupo metilciclopentilo, un grupo metilciclohexilo, un grupo metilcicloheptilo, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexenilo, un grupo cicloheptenilo, un grupo metilciclopentenilo, un grupo metilciclohexenilo y un grupo metilcicloheptenilo.

20 De estos grupos hidrocarburo, los grupos alquilo y arilo son preferibles porque el compuesto tiene una excelente estabilidad y no produce lodo cuando se mezcla en un aceite lubricante. Los grupos alquilo y arilo que tienen 6 a 12 átomos de carbono son más preferibles en términos del equilibrio entre su solubilidad en un aceite lubricante y la eficacia del aceite lubricante.

25 Cuando el valor de m en la fórmula general (2) es 1, la fórmula general (2) representa un monofosfato ácido, mientras que cuando el valor de m es 2, la fórmula general (2) representa un difosfato ácido. El fosfato a usar en la presente invención puede ser un monofosfato ácido o un difosfato ácido, o una mezcla de los mismos.

30 Los fosfatos ácidos pueden prepararse haciendo reaccionar un alcohol representado por ROH con ácido fosfórico, pentóxido de fósforo o ácido polifosfórico. Preferiblemente, los fosfatos ácidos se preparan haciendo reaccionar el alcohol con pentóxido de fósforo debido a la facilidad con la que transcurre esta reacción. Por ejemplo, la reacción puede llevarse a cabo: añadiendo gradualmente pentóxido de fósforo a un alcohol representado por ROH de 20 a 80°C hasta que la adición ha finalizado; y envejeciendo la mezcla resultante de 40 a 120°C durante 1 a 10 horas. La relación de reacción del alcohol representado por ROH y pentóxido de fósforo es como sigue: pentóxido de fósforo : alcohol = 1 mol : 2 a 4 moles, preferiblemente 1 mol : 2,5 a 3,5 moles.

35 A continuación, se describirá el método de producir un compuesto de fósforo y molibdeno de la presente invención. Los compuestos de molibdeno hexavalente usados como materiales son sólidos, y con el fin de reducir los compuestos con un agente reductor es necesario disolver o dispersar los compuestos en agua. Una sal de metal del ácido molíbdico tal como molibdato de sodio y molibdato de amonio es soluble en agua y puede disolverse en agua sin tratamiento adicional. Sin embargo, en el caso en el que se use un compuesto de molibdeno insoluble en agua, tal como trióxido de molibdeno, puede añadirse un agente alcalino para disolver el compuesto. Ejemplos del agente alcalino incluyen: un hidróxido de un metal alcalino, tal como hidróxido de litio, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio; y un compuesto básico de nitrógeno tal como amoníaco, monoetanolamina, dietanolamina o trietanolamina. De éstos, el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio y el amoníaco son preferibles porque esos compuestos son fáciles de manipular y baratos. La cantidad de agua a usar en la disolución no está particularmente limitada en tanto y cuanto el compuesto de molibdeno hexavalente pueda disolverse o dispersarse. Preferiblemente, la cantidad se ajusta para que el contenido de sólidos sea de 10 a 90% en masa. Mientras tanto, la temperatura de disolución es de 45 10 a 80°C, preferiblemente 20 a 60°C, más preferiblemente 20 a 40°C.

50 Después de la preparación de una disolución acuosa o de una dispersión acuosa del compuesto de molibdeno hexavalente, es necesario reducir el compuesto con un agente reductor. La cantidad del agente reductor es 0,1 a 2 moles, preferiblemente 0,1 a 1 mol, y más preferiblemente 0,2 a 0,8 moles, con respecto a 1 mol de molibdeno en la disolución acuosa. Si la cantidad del agente reductor es menor que 0,1 moles, el compuesto no puede ser reducido suficientemente, mientras que si la cantidad excede de 2 moles, pueden provocarse desventajas económicas porque la cantidad es excesiva. La temperatura en el sistema cuando se añade el agente reductor es preferiblemente 40 a 90°C, más preferiblemente 50 a 80°C. Después de la adición del agente reductor, la mezcla resultante puede agitarse durante 0,5 a 3 horas.

55 Después de la reducción del compuesto de molibdeno hexavalente, la mezcla resultante se neutraliza con un ácido mineral. En el caso en el que el ácido mineral sea un ácido monovalente, la cantidad a añadir del ácido mineral es 1

a 6 moles, preferiblemente 2 a 5 moles, más preferiblemente 3 a 5 moles con respecto a 1 mol de molibdeno en la disolución acuosa. En el caso en el que el ácido mineral sea un ácido divalente, la cantidad puede ser la mitad de la cantidad molar del ácido monovalente, mientras que en el caso en el que el ácido mineral sea un ácido trivalente, la cantidad puede ser un tercio de la cantidad molar del ácido monovalente. Por ejemplo, la cantidad del ácido divalente es 0,5 a 3 moles, preferiblemente 1 a 2,5 moles, más preferiblemente 1,5 a 2,5 moles con respecto a 1 mol de molibdeno en la disolución acuosa. Si la cantidad del ácido mineral es demasiado pequeña, no puede producirse el compuesto de fósforo y molibdeno. Si la cantidad del ácido mineral es demasiado grande, no pueden conseguirse los efectos conmensurados con la cantidad y puede ser difícil realizar un tratamiento posterior con el ácido mineral. Mientras tanto, la temperatura del sistema cuando se añade el ácido mineral es preferiblemente 30 a 90°C, más preferiblemente 40 a 80°C. La adición del ácido mineral produce calor debido al calor de neutralización, y por lo tanto el ácido mineral se añade gradualmente por seguridad, preferiblemente en 0,1 a 3 horas, más preferiblemente en 0,5 a 2 horas. Después de la adición se realiza un envejecimiento a de 30 a 90°C durante preferiblemente 0,1 a 5 horas, más preferiblemente 0,5 a 3 horas.

Después de la neutralización con el ácido mineral puede añadirse un fosfato ácido para promover la reacción sin más tratamiento. Sin embargo, la adición del fosfato ácido puede aumentar la viscosidad después de la reacción o puede provocar la precipitación de materia sólida, y por lo tanto antes de la adición del fosfato ácido se añade preferiblemente un disolvente. El disolvente a usar no está particularmente limitado en tanto y cuanto el disolvente no sea acuoso.

Ejemplos del disolvente incluyen: un disolvente de base aromática, tal como benceno, tolueno o xileno; un disolvente basado en hidrocarburos alifáticos tal como hexano o éter de petróleo; un disolvente basado en éteres tal como éter dimetílico o éter dietílico; un disolvente basado en cetonas tal como metil etil cetona. Además, si el disolvente puede permanecer después de finalizar todas las reacciones, puede usarse un disolvente que sea difícil de separar (tal como un aceite mineral o un aceite sintético). Tal disolvente se añade en una cantidad de preferiblemente 30 a 300 partes en masa, más preferiblemente 50 a 200 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del contenido de sólidos en el sistema.

Seguidamente, se añade al sistema el fosfato ácido representado por la fórmula general (1) para realizar la reacción. En esta etapa, la cantidad a añadir del fosfato ácido es 0,5 a 2,5 moles, preferiblemente 0,6 a 2 moles, más preferiblemente 0,7 a 1,5 moles, con respecto a 1 mol de molibdeno en el sistema. Si la cantidad del fosfato ácido es demasiado pequeña el compuesto de la presente invención no se produce, mientras que si la cantidad es demasiado grande pueden permanecer fosfatos sin reaccionar. Mientras tanto, la temperatura en el sistema cuando se añade el fosfato ácido es preferiblemente 40 a 80°C. El fosfato ácido se añade gradualmente, preferiblemente en 0,1 a 3 horas, más preferiblemente en 0,5 a 2 horas. Después de la adición se realiza un envejecimiento a de 30 a 90°C, preferiblemente de 40 a 80°C durante 1 a 30 horas, más preferiblemente 3 a 20 horas.

El compuesto de fósforo y molibdeno puede producirse mediante una reacción con un fosfato ácido, pero el compuesto es preferiblemente purificado para aumentar la pureza. Las purificaciones pueden realizarse por cualquier método conocido. Ejemplos del método incluyen: un método que implica separar agua por destilación o métodos semejantes y separar la materia sólida obtenida como subproducto por filtración; un método que implica separar agua y la separación del compuesto de fósforo y molibdeno de la presente invención por destilación; y un método que implica extraer el compuesto de molibdeno de la presente invención con un disolvente orgánico. De estos métodos de purificación, el método de purificar el compuesto con un disolvente orgánico es preferible debido a la facilidad del procedimiento de purificación y a la alta pureza del compuesto resultante.

Específicamente, el método de purificar el compuesto con un disolvente orgánico se realiza, por ejemplo, añadiendo un disolvente orgánico que se separe del agua en el sistema en el que la reacción ha finalizado, agitando la mezcla y dejando que la mezcla resultante repose para que se separe en dos fases. La fase acuosa puede ser la fase superior o la fase inferior. En ambos casos, la fase acuosa se separa y a continuación se separa a presión reducida el disolvente orgánico en la fase de disolvente orgánico resultante para de este modo producir el compuesto de fósforo y molibdeno de la presente invención. Con el fin de producir subproductos e impurezas, preferiblemente se añade agua a la fase de disolvente orgánico resultante para lavar la fase.

El disolvente orgánico que puede usarse puede ser cualquier disolvente orgánico que se separe del agua. Ejemplos del mismo incluyen: disolventes aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, hemimelliteno, pseudocumeno, mesitileno y cumeno; disolventes tipo hidrocarburos aromáticos tales como pentano, hexano, octano y éter de petróleo; disolventes tipo éter tales como éter dimetílico y éter dietílico; y disolventes tipo cetona tales como metil etil cetona y metil butil cetona. De estos disolventes orgánicos, se usa preferiblemente el disolvente aromático, y benceno, tolueno y xileno son más preferiblemente usados debido a la facilidad de separación en la fase acuosa y la fase orgánica. La cantidad del disolvente orgánico usada es 20 a 400 partes en masa, preferiblemente 50 a 200 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la materia sólida del sistema. En el caso en el que en la reacción se use un disolvente, la cantidad del disolvente debe ser controlada.

Como se describió anteriormente, el documento de patente 3 describe un método para producir un compuesto de fósforo y molibdeno similar al método de producir un compuesto de fósforo y molibdeno de la presente invención. Esto es, el método de producción descrito en el documento de patente 3 implica: reducir un compuesto de

molibdeno hexavalente con un agente reductor, hacer reaccionar el producto resultante con un compuesto ácido de fósforo, y neutralizar la mezcla resultante con un ácido mineral. La diferencia entre el método de producción de la presente invención y el método de producción del documento de patente 3 es que la neutralización con el ácido mineral se realiza antes y después de la reacción del compuesto de molibdeno reducido con el fosfato ácido. Los compuestos de fósforo y molibdeno resultantes son diferentes entre sí, y la capacidad antioxidante es diferente de la del compuesto de fósforo y molibdeno de la presente invención. Más adelante, en los ejemplos se describirán datos detallados.

El método de producir un compuesto de fósforo, molibdeno y amina de la presente invención se caracteriza porque el compuesto de fósforo y molibdeno anteriormente mencionado de la presente invención se hace reaccionar con un compuesto tipo amina. El compuesto tipo amina a usar en el método de producción de un compuesto de fósforo, molibdeno y amina de la presente invención no está particularmente limitado en tanto y cuanto el compuesto tenga un átomo de nitrógeno básico. Ejemplos del mismo incluyen aminas alifáticas, aminas aromáticas, alcanolaminas, poliaminas o un producto de reacción de un ácido graso con una poliamina.

Ejemplos de aminas alifáticas incluyen alquil aminas tales como (mono, di, tri)metil amina, (mono, di, tri)etil amina, (mono, di, tri)propil amina, (mono, di, tri)isopropil amina, (mono, di, tri)butil amina, (mono, di, tri)sec-butil amina, (mono, di, tri)terc-butil amina, (mono, di, tri)pentil amina, (mono, di, tri)isopentil amina, (mono, di, tri)sec-pentil amina, (mono, di, tri)terc-pentil amina, (mono, di, tri)hexil amina, (mono, di, tri)hexilo secundario amina, (mono, di, tri)heptil amina, (mono, di, tri)heptilo secundario amina, (mono, di, tri)octil amina, (mono, di, tri)2-etilhexilamina amina, (mono, di, tri)octil amina, (mono, di, tri)octilo secundario amina, (mono, di, tri)nonil amina, (mono, di, tri)nonilo secundario amina, (mono, di, tri)decil amina, (mono, di, tri)decilo secundario amina, (mono, di, tri)undecilo amina, (mono, di, tri)undecilo secundario amina, (mono, di, tri)dodecil amina, (mono, di, tri)dodecilo secundario amina, (mono, di, tri)tridecil amina, (mono, di, tri)tridecilo secundario amina, (mono, di, tri)tetradecilo amina, (mono, di, tri)tetradecilo secundario amina, (mono, di, tri)hexadecil amina, (mono, di, tri)hexadecilo secundario amina, (mono, di, tri)estearil amina, (mono, di, tri)eicosil amina, (mono, di, tri)docosil amina; alqueniil aminas tales como vinil amina, (mono, di, tri)alil amina, (mono, di, tri)propenil amina, (mono, di, tri)isopropenil amina, (mono, di, tri)butenil amina, (mono, di, tri)isobutenil amina, (mono, di, tri)pentenil amina, (mono, di, tri)isopentenil amina, (mono, di, tri)hexenil amina, (mono, di, tri)heptenil amina, (mono, di, tri)octenil amina, (mono, di, tri)nonenil amina, (mono, di, tri)decenil amina, (mono, di, tri)undecenil amina, (mono, di, tri)dodecenil amina, (mono, di, tri)tetradecenil amina, y (mono, di, tri)oleil amina.

Además, ejemplos de la amina aromática incluyen (mono, di, tri)fenil amina, (mono, di, tri)tolil amina, (mono, di, tri)xilil amina, (mono, di, tri)cumenil amina, (mono, di, tri)bencil amina, (mono, di, tri)fenetil amina, (mono, di, tri)estiril amina, (mono, di, tri)tritolil amina, (mono, di, tri)etilfenil amina, (mono, di, tri)propilfenil amina, (mono, di, tri)butilfenil amina, (mono, di, tri)pentilfenil amina, (mono, di, tri)hexilfenil amina, (mono, di, tri)heptilfenil amina, (mono, di, tri)octilfenil amina, (mono, di, tri)nonilfenil amina, (mono, di, tri)decilfenil amina, (mono, di, tri)dodecilfenil amina, (mono, di, tri)octadecilfenil amina, (mono, di, tri)estiril-fenil amina, (mono, di, tri)p-cumilfenil amina, (mono, di, tri)fenilfenil amina, (mono, di, tri)bencilfenil amina, (mono, di, tri) $\alpha$ -naftil amina, y (mono, di, tri) $\beta$ -naftil amina.

Además, ejemplos de la alcanolamina incluyen (mono, di, tri)etanolamina, (mono, di, tri)propanolamina, (mono, di, tri)isopropanolamina, (mono, di, tri)butanolamina, (mono, di, tri)pentanolamina, (mono, di, tri)hexanolamina, (mono, di, tri)octanolamina, (mono, di, tri)nonanolamina, (mono, di, tri)decanolamina, (mono, di, tri)dodecanolamina, (mono, di, tri)tridecanolamina, y (mono, di, tri)octadecanolamina.

Además, ejemplos de la poliamina incluyen etileno diamina, dietileno triamina, trietileno tetramina, tetraetileno pentamina, pentaetileno hexamina, propileno diamina, dipropileno triamina, tripropileno tetramina, tetrapropileno pentamina y pentapropileno hexamina.

Además, ejemplos del ácido graso en el producto de reacción de un ácido graso con una poliamina incluyen ácido acético, ácido propiónico, ácido butanoico (ácido butírico), ácido pentanoico (ácido valérico), ácido isopentanoico (ácido isovalérico), ácido hexanoico (ácido caproico), ácido heptanoico, ácido isoheptanoico, ácido octanoico (ácido caprílico), ácido 2-etilhexanoico, ácido isooctanoico, ácido nonanoico (ácido pelargónico), ácido isononanoico, ácido decanoico (ácido cáprico), ácido isodecanoico, ácido undecanoico, ácido isoundecanoico, ácido dodecanoico (ácido láurico), ácido isododecanoico, ácido tridecanoico, ácido isotridecanoico, ácido tetradecanoico (ácido mirístico), ácido hexadecanoico (ácido palmítico), ácido octadecanoico (ácido esteárico), ácido isoesteárico, ácido eicosanoico (ácido aráquico), ácido docosanoico (ácido behénico), ácido tetracosanoico (ácido lignocérico), ácido hexacosanoico (ácido cerótico), ácido octacosanoico (ácido montánico), ácido 10-undecénico, ácido zoomárico, ácido oleico, ácido elaidico, ácido linoleico, ácido linoléico, ácido gadoleico, ácido erúcico, ácido selacoleico, ácido cítrico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido málico y ácido alquil (alqueniil)succínico. Mediante la reacción de esos ácidos grasos con la poliamina, puede obtenerse el producto de reacción de un ácido graso y una poliamina. Esos productos de reacción pueden ser compuestos tipo amida que tienen grupos amino y compuestos tipo imida que tienen grupos amino.

De esos compuestos tipo amina, son preferibles una amina alifática y un compuesto tipo imida que tienen un grupo amino, y son más preferibles una amina alifática que tiene un grupo alquilo o alqueniilo que tienen 4 a 18 átomos de carbono, y una succinimida N-alquil(alqueniil) sustituida.

La succinimida N-alquil(alquenil) sustituida, en la cual un grupo amino primario en el extremo de una poliamina sirve como un átomo de nitrógeno en un grupo imida, puede tener dos estructuras de mono-succinimida que incluye un grupo imida y de di-succinimida que incluye dos grupos imida. Tal succinimida N-alquil(alquenil) sustituida incluye preferiblemente un grupo alquilo o alquenilo que tiene un peso molecular promedio en masa de 500 a 3.000 y más preferiblemente, porque su producción es fácil, un grupo alquenilo tal como un grupo polipropenilo o polibutenilo que tiene un peso molecular promedio en masa de 500 a 3.000.

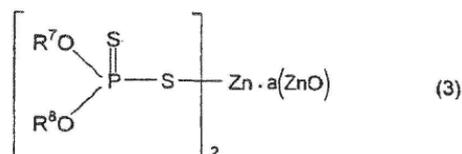
En el método de producir un compuesto de fósforo, molibdeno y amina de la presente invención, la reacción anteriormente mencionada del compuesto de fósforo y molibdeno con el compuesto tipo amina puede realizarse: mezclando con agitación ambos compuestos a 50-100°C durante 1 a 10 horas; y deshidratando la mezcla durante 30 minutos a 3 horas a la misma temperatura que anteriormente a presión reducida.

La composición de aceite lubricante de la presente invención se caracteriza por contener el anterior compuesto de fósforo, molibdeno y amina. El aceite base lubricante a usar en la composición de aceite lubricante de la presente invención no está particularmente limitado, y ejemplos del mismo incluyen aceites base lubricantes generales que se usan convencionalmente como aceites base lubricantes, tales como aceites minerales, aceites sintéticos, y sus mezclas. Ejemplos más específicos de aceites base lubricantes incluyen poli- $\alpha$ -olefinas, copolímeros de etileno- $\alpha$ -olefina, polibutenos, alquilbencenos, alquilnaftalenos, polialquilenglicoles, polifenil éteres, difenil éteres alquil-sustituídos, poliol ésteres, ésteres de ácidos dibásicos, carbonatos, aceites de silicona, aceites fluorados, aceites sintéticos tales como gas a líquidos (GTL), aceites minerales basados en parafinas, aceites minerales basados en naftenos, y aceites minerales purificados obtenidos purificando los aceites minerales. Esos aceites base pueden usarse solos o como una mezcla de los mismos. De esos aceites base lubricantes, se usa preferiblemente un aceite base que tiene un índice de viscosidad de 100 ó más, y se usan más preferiblemente poli- $\alpha$ -olefinas, GTL y aceites minerales purificados que tienen un índice de viscosidad de 100 ó más.

El contenido del compuesto de fósforo y molibdeno y/o el compuesto de fósforo, molibdeno y amina de la presente invención con respecto a la cantidad total de la composición de aceite lubricante de la presente invención es 10 a 20 ppm en masa, preferiblemente 20 a 100 ppm en masa y más preferiblemente 30 a 80 ppm en masa en términos del contenido de fósforo (contenido total de fósforo en el caso en el que la composición contenga los dos compuestos). Si el contenido es 10 ppm en masa o menos, puede que los efectos como antioxidante no se consigan, mientras que si el contenido excede 200 ppm en masa, puede que los efectos conmensurados con la cantidad no se consigan, o puede producirse lodo.

La capacidad antioxidante puede mejorarse adicionalmente si en una composición de aceite lubricante de la presente invención se mezcla un ditiofosfato representado por la siguiente fórmula general (3):

[Fórmula química 4]



En la que  $\text{R}^7$  y  $\text{R}^8$  representan cada uno grupos hidrocarburo, y a representa un número de 0 a 1/3.

En la fórmula general (3),  $\text{R}^7$  y  $\text{R}^8$  representan cada uno grupos hidrocarburo. Ejemplos de los grupos hidrocarburo incluyen grupos alquilo, alquenilo, arilo, cicloalquilo y cicloalquenilo.

En la presente memoria, ejemplos del grupo alquilo incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, isopentilo, pentilo secundario, neopentilo, pentilo terciario, hexilo, hexilo secundario, heptilo, heptilo secundario, octilo, 2-etilhexilo, secundario, octilo, nonilo, nonilo secundario, decilo, decilo secundario, undecilo, undecilo secundario, dodecilo, dodecilo secundario, tridecilo, isotridecilo, tridecilo secundario, tetradecilo, tetradecilo secundario, hexadecilo, hexadecilo secundario, estearilo, eicosilo, docosilo, tetracosilo, triacontilo, 2-butiloctilo, 2-butildecilo, 2-hexiloctilo, 2-hexildecilo, 2-octildecilo, 2-hexildodecilo, 2-octildodecilo, 2-deciltetradecilo, 2-dodecilhexadecilo, 2-hexadeciloctadecilo, 2-tetradeciloctadecilo, y monometil isoestearilo ramificado.

Además, ejemplos del grupo alquenilo incluyen vinilo, alilo, propenilo, isopropenilo, butenilo, isobutenilo, pentenilo, isopentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, undecenilo, dodecenilo, tetradecenilo, y oleilo.

Además, ejemplos del grupo arilo incluyen fenilo, tolilo, xililo, cumenilo, mesitilo, bencilo, fenetilo, estirilo, cinamilo, benzidriilo, tritilo, etilphenilo, propilphenilo, butilphenilo, pentilphenilo, hexilphenilo, heptilphenilo, octilphenilo, nonilphenilo, decilphenilo, undecilphenilo, dodecilphenilo, fenilo estirenado, p-cumilphenilo, fenilphenilo, bencilphenilo,  $\alpha$ -naftilo y  $\beta$ -naftilo.

Además, ejemplos del grupo cicloalquilo y del grupo cicloalquenilo incluyen los grupos ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, metilciclopentilo, metilciclohexilo, metilcicloheptilo, ciclopentenilo, ciclohexenilo, cicloheptenilo, metilciclopentenilo, metilciclohexenilo, y metilcicloheptenilo.

- 5 De estos grupos hidrocarburo,  $R^7$  y  $R^8$  son preferiblemente grupos alquilo, más preferiblemente grupos alquilo secundarios. El número de átomos de carbono es preferiblemente 3 a 14, más preferiblemente 3 a 10, y lo más preferiblemente 3 a 8. Además,  $R^1$  y  $R^2$  pueden ser los mismos o diferentes grupos hidrocarburo.

- 10 En el caso en el que  $a = 0$  en la fórmula general (3), el compuesto se denomina ditiofosfato de zinc neutro (sal neutra), mientras que en el caso en el que  $a = 1/3$ , el compuesto se denomina ditiofosfato de zinc básico (sal básica). El ditiofosfato de zinc es una mezcla de la sal neutra y la sal básica, y por tanto a representa un número de 0 a 1/3. Aunque el número de  $a$  varía dependiendo del método de producir el ditiofosfato de zinc, el número es preferiblemente 0,08 a 0,3, más preferiblemente 0,15 a 0,3, y lo más preferiblemente 0,18 a 0,3. Si el número de  $a$  es mayor, la estabilidad a la hidrólisis puede deteriorarse, mientras que si el número de  $a$  es más pequeño, la resistencia al desgaste del aceite lubricante mezclado puede deteriorarse. Por lo tanto, el ditiofosfato de zinc puede seleccionarse apropiadamente dependiendo del uso pretendido.

- 15 La cantidad del ditiofosfato de zinc debe determinarse teniendo en cuenta la cantidad del compuesto de fósforo y molibdeno y/o del compuesto de fósforo, molibdeno y amina de la presente invención. El ditiofosfato de zinc se añade para que el contenido total de fósforo en la composición de aceite lubricante de la presente invención sea preferiblemente 800 ppm en masa o menos, más preferiblemente 600 ppm en masa o menos, y aún más preferiblemente 500 ppm en masa o menos. Si el contenido excede de 800 ppm en masa puede producirse lodo, o un catalizador de gases de escape puede ser adversamente afectado cuando la composición se usa en un aceite para motores de gasolina. Mientras que, cuando el contenido total de fósforo en la composición de aceite lubricante de la presente invención es 100 ppm en masa o menos la capacidad antioxidante puede llegar a ser insuficiente.

- 25 Cuando se mezclan en una composición de aceite lubricante de la presente invención un antioxidante basado en fenol o un antioxidante basado en aminas, la capacidad antioxidante puede mejorarse. Ejemplos del antioxidante basado en fenol incluyen 2,6-di-terc-butilfenol (de aquí en adelante terc-butil se abrevia como t-butil), 2,6-di-t-butil-p-cresol, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, 2,6-di-t-butil-4-etilfenol, 2,4-dimetil-6-t-butilfenol, 4,4'-metilenobis(2,6-di-t-butilfenol), 4,4'-bis(2,6-di-t-butilfenol), 4,4'-bis(2-metil-6-t-butilfenol), 2,2'-metileno(4-metil-6-t-butilfenol), 2,2'-metileno(4-etil-6-t-butilfenol), 4,4'-butilidenedobis(3-metil-6-t-butilfenol), 4,4'-isopropilidenedobis(2,6-di-t-butilfenol), 2,2'-metilenobis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilenobis(4-meetil-6-nonilfenol), 2,2'-isobutilidenedobis(4,6-dimetilfenol), 2,6-bis(2'-hidroxi-3'-t-butil-5'-metilbencil)-4-metilfenol, 3-t-butil-4-hidroxianisol, 2-t-butil-4-hidroxianisol, 3-(4-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil)propionato de octilo, 3-(4-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil)propionato de estearilo, 3-(4-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil)propionato de oleilo, 3-(4-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil)propionato de dodecilo, 3-(4-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil)propionato de decilo, 3-(4-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil)propionato de octilo, tetrakis{3-(4-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil)propioniloximetil}metano, monoéster de glicerina del ácido 3-(4-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil)propiónico, éster del ácido 3-(4-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil)propiónico y glicerina monooleil éter, diéster de butilenglicol del ácido 3-(4-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil)propiónico, diéster de tiodiglicol del ácido 3-(4-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil)propiónico, 4,4'-tiobis(3-metil-6-t-butilfenol), 4,4'-tiobis(2-metil-6-t-butilfenol), 2,2'-tiobis(4-metil-6-t-butilfenol), 2,6-di-t-butil- $\alpha$ -dimetilamino-p-cresol, 2,6-di-t-butil-4-(N,N'-dimetilaminometilfenol), bis(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-bencil)sulfuro, tris{(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-bencil)propionil-oxietil}isocianurato, tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-bencil)isocianurato, 1,3,5-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-bencil)isocianurato, bis{2-metil-4-(3-n-alquiltiopropioniloxi)-5-t-butilfenil}sulfuro, 1,3,5-tris(4-t-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)isocianurato, tetra-naftaloil-di(2,6-dimetil-4-t-butil-3-hidroxi-bencil)sulfuro, 6-(4-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil)-2,4-bis(octilio)-1,3,5-triazina, 2,2-tio-{di-etil-bis-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-bencil)propionato, N,N'-hexametilenobis(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-hidrocinaamida, 3,5-di-t-butil-4-hidroxi-bencil-fosfodiéster, bis(3-metil-4-hidroxi-5-t-butilbencil)sulfuro, 3,9-bis[1,1-dimetil-2- $\beta$ -(3-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxi]etil]-2,4,8,10-tetraoxaesp[5,5]undecano, 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-t-butilfenil)butano, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-bencil)benceno, y bis(ácido 3,3'-bis-(4'-hidroxi-3'-t-butilfenil)butirico)glicol éster.

- 50 El contenido de antioxidante basado en fenol es preferiblemente de 0,01 a 5% en masa, más preferiblemente 0,05 a 4% en masa, más preferiblemente 0,05 a 4% en masa, aún más preferiblemente 0,1 a 3% en masa con respecto a la cantidad total de la composición de aceite lubricante de la presente invención. Si el contenido es menor que 0,01% en masa, puede que no se consiga el efecto del antioxidante basado en fenol, mientras que si el contenido excede de 5% en masa, puede que no se consigan los efectos conmensurados con la cantidad, o puede que se produzca lodo.

- 55 Ejemplos del antioxidante basado en aminas incluyen: antioxidantes basados en naftil amina tales 1-naftil amina, fenil-1-naftil amina, p-octilfenil-1-naftil amina, p-nonilfenil-1-naftil amina, p-dodecilfenil-1-naftil amina, y fenil-2-naftil amina; antioxidantes basados en fenilendiamina tales como N,N'-diisopropil-p-fenileno diamina, N,N'-diisobutil-p-fenileno diamina, N,N'-difenil-p-fenileno diamina, N,N'-di- $\beta$ -naftil-p-fenileno diamina, N-fenil-N'-isopropil-p-fenileno diamina, N-ciclohexil-N'-fenil-p-fenileno diamina, N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenileno diamina, dioctil-p-fenileno diamina, fenilhexil-p-fenileno diamina, y feniloctil-p-fenileno diamina; antioxidantes basados en difenil amina tales como dipiridil amina, difenil amina, p,p'-di-n-butildifenil amina, p,p'-di-t-butildifenil amina, p,p'-di-t-pentildifenil amina, p,p'-dioctildifenil amina, p,p'-dionildifenil amina, p,p'-dicedildifenil amina, p,p'-didodecildifenil amina, p,p'-diestirildifenil amina, p,p'-dimetoxidifenil amina, 4,4'-bis(4- $\alpha$ , $\alpha$ -dimetilbenzoi)l)difenil amina, p-isopropoxidifenil amina y

dipiridil amina; y antioxidantes basado en fenotiazina tales como fenotiazina, N-metilfenotiazina, N-etilfenotiazina, 3,7-dioctilfenotiazina, fenotiazina carboxilato, y fenoselenazina.

El contenido de antioxidante basado en aminas es preferiblemente de 0,01 a 5% en masa, más preferiblemente 0,05 a 4% en masa, más preferiblemente 0,05 a 4% en masa, aún más preferiblemente 0,1 a 3% en masa con respecto a la cantidad total de la composición de aceite lubricante de la presente invención. Si el contenido es menor que 0,01% en masa, puede que no se consiga el efecto del antioxidante basado en aminas, mientras que si el contenido excede de 5% en masa, puede que no se consigan los efectos commensurados con la cantidad, o puede que se produzca lodo.

La composición de aceite lubricante de la presente invención puede contener aditivos conocidos para aceites lubricantes, y la composición puede además contener aditivos tales como agentes resistentes al desgaste, agentes contra las presiones extremas, mejoradores de la oleaginosidad, detergentes, dispersantes, mejoradores del índice de viscosidad, depresores del punto de fluidez, inhibidores de la formación del óxido, inhibidores de la corrosión o agentes antiespumantes dependiendo del uso pretendido en cantidades tales que no deterioren el efecto de la presente invención. Sin embargo, en el caso de usar un aditivo basado en fósforo seleccionado de estos aditivos, el contenido total de fósforo en la composición de aceite lubricante aumenta, y, por tanto, es necesario controlar el contenido dentro del intervalo especificado en la presente invención.

Ejemplos del agente para mejorar la resistencia al desgaste incluyen compuestos orgánicos de molibdeno tales como oximolibdeno ditiocarbamato sulfatado y oximolibdeno ditiofosfato sulfatado. La cantidad del agente para mejorar la resistencia al desgaste es preferiblemente 30 a 2.000 ppm en masa y más preferiblemente 50 a 1.000 ppm en masa en términos del contenido de molibdeno con respecto al aceite base. Sin embargo, el oximolibdeno ditiocarbamato sulfatado se usa preferiblemente en comparación con el oximolibdeno ditiofosfato sulfatado que contiene un átomo de fósforo, y más preferiblemente se usa el oximolibdeno ditiocarbamato sulfatado que tiene un grupo alquilo que tiene 8 a 13 átomos de carbono.

Ejemplos del agente contra las presiones extremas incluyen: aditivos basados en azufre tales como grasas y aceites azufrados, olefina-polisulfuro y sulfuro de dibencilo; compuestos basados en fósforo tales como fosfato de monoocitilo, fosfato de tributilo, fosfito de trifenilo, fosfito de tributilo, y tiofosfato; y compuestos orgánicos metálicos tales como tiofosfato de metales, tiocarbamato de metales y fosfato ácido de metales. La cantidad mezclada del agente contra la presión extrema es preferiblemente 0,01 a 2% en masa y más preferiblemente 0,05 a 1% en masa con respecto al aceite base. Sin embargo, es preferible evitar el uso de un compuesto que contenga un átomo de fósforo.

Además, ejemplos del mejorador de la oleaginosidad incluyen: alcoholes superiores tales como oleil alcohol y estearil alcohol; ácidos grasos tales como ácido oleico y ácido esteárico; ésteres tales como oleil gliceril éster, estearil gliceril éster y lauril gliceril éster; amidas tales como lauril amida, oleil amida y estearil amida; aminas tales como lauril amina, oleil amina y estearil amina; y éteres tales como lauril gliceril éter y oleil gliceril éter. La cantidad mezclada del agente mejorador de la oleaginosidad es preferiblemente 0,1 a 5% en masa y más preferiblemente 0,2 a 3% en masa con respecto al aceite base.

Ejemplos del detergente incluyen sulfonatos, fenatos, silicatos, fosfatos de calcio, magnesio y bario, y sus sales perbásicas. De éstos, las sales perbásicas son preferibles. De las sales perbásicas, es más preferible una sal que tenga un número básico total (TBN) de 30 a 500 mg KOH/g. Por otra parte, es preferible un agente de limpieza basado en silicatos que no contenga ningún átomo de fósforo y azufre.

La cantidad del agente de limpieza es preferiblemente 0,5 a 10% en masa y más preferiblemente 1 a 8% en masa con respecto al aceite base.

Ejemplos del agente dispersante incluyen succinimida, succinato, bencilamina, o succinato, los cuales incluyen un grupo alquilo o alqueno que tienen un peso molecular promedio en masa de aproximadamente 500 a 3.000, o sus productos desnaturalizados con boro. La cantidad mezclada de cada dispersante es preferiblemente 0,5 a 10% en masa y más preferiblemente 1 a 8% en masa con respecto al aceite base.

Ejemplos del agente mejorador del índice de viscosidad incluyen metacrilatos de poli(alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), copolímeros de acrilato de poli(alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)/metacrilato de poli(alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), copolímeros de metacrilato de dietilaminoetilo/metacrilato de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, copolímeros de etileno/metacrilato de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, poliisobutilenos, polialquilestirenos, copolímeros de etileno/propileno, copolímeros de estireno/isopreno hidrogenado. Alternativamente, puede usarse un agente mejorador del índice de viscosidad dispersable o multifuncional que tenga eficacia de dispersión. El peso molecular promedio es aproximadamente 10.000 a 1.500.000. La cantidad del agente mejorador del índice de viscosidad a mezclar es preferiblemente 0,3 a 15% en masa con respecto al aceite base.

Además, ejemplos del agente depresor del índice de fluidez incluyen metacrilato de polialquilo, acrilato de polialquilo, poli(alquil estireno) y poli(acetato de vinilo). El peso molecular promedio es 1.000 a 100.000. La cantidad de esos agentes depresores del punto de fluidez a mezclar es preferiblemente 0,01 a 2% en masa con respecto al aceite base.

Además, ejemplos del agente inhibidor de la formación de óxido incluyen nitrito de sodio, sal de calcio de cera de parafina oxidada, sal de magnesio de cera de parafina oxidada, sal de metal alcalino de ácido graso de sebo de ganado vacuno, sal de metal alcalino-térreo o una sal de amina, éster del ácido alquenil succínico o hemiéster del ácido alquenil succínico (el peso molecular del grupo alquenilo es aproximadamente 100 a 300), monoéster de sorbitán, nonilfenol etoxilato y sal de calcio de ácidos grasos de lanolina. La cantidad de esos agentes inhibidores de la formación del óxido a mezclar es preferiblemente 0,02 a 2% en masa con respecto al aceite base.

Además, ejemplos del agente inhibidor de la corrosión incluyen benzotriazol, benzoimidazol, benzotiazol y disulfuro de tetraalquiltiuram. La cantidad del agente inhibidor de la corrosión a mezclar es preferiblemente 0,02 a 2% en masa con respecto al aceite base.

Además, ejemplos del agente antiespumante incluyen poli(dimetil silicona), trifluoropropil metilsilicona, sílice coloidal, poli(acrilato de alquilo), poli(metacrilato de alquilo), alcohol etoxi/propoxilato, ácido graso etoxi/propoxilato y éster parcial de ácido graso y sorbitán. La cantidad del agente antiespumante a mezclar es preferiblemente 0,001 a 0,01% en masa con respecto al aceite base.

La composición de aceite lubricante de la presente invención puede suprimir el aumento en la concentración de átomos de fósforo que tiene varios efectos adversos y puede aumentar la capacidad antioxidante. El contenido de átomos de fósforo puede variar dependiendo del uso pretendido y el ambiente de uso, y el contenido es preferiblemente 800 ppm en masa o menos con respecto a la cantidad total de la composición de aceite lubricante. Sin embargo, hay algunos casos en los que no se provocan problemas incluso si el contenido de fósforo excede de 800 ppm en masa en un aceite lubricante para vehículos de motores diesel no equipados con un catalizador para gases de escape. En esos casos, si el compuesto de fósforo y molibdeno o el compuesto de fósforo, molibdeno y amina de la presente invención se añaden al aceite, la capacidad antioxidante de la composición de aceite lubricante puede mejorarse drásticamente en comparación con un aceite que no contiene ningún aditivo.

La composición de aceite lubricante que contiene el compuesto de fósforo y molibdeno y/o el compuesto de fósforo, molibdeno y amina obtenido mediante el método de producción de la presente invención puede usarse para lubricar en cualquier aplicación incluyendo, por ejemplo, aceites lubricantes tales como aceites para motores, aceites para turbinas, aceites hidráulicos, fluidos resistentes al fuego, aceites refrigerantes, aceites para compresores, aceites para bombas de vacío, aceites para cojinetes, aceites aislantes, aceites para superficies deslizantes, aceites para perforar rocas, fluidos de corte de metales, aceites de corte de plásticos, aceites de tratamiento térmico y grasas. De esos, la composición de aceite lubricante puede usarse convenientemente para aceites de motores y aceites de turbinas, los cuales son usados en circunstancias hostiles y requieren tener capacidad antioxidante.

### Ejemplos

De aquí en adelante, la presente invención se describe más específicamente por medio de ejemplos. En los siguientes ejemplos, a menos que se indique otra cosa, los términos “%” y “ppm” quieren decir “% en masa” y “ppm en masa”, respectivamente. Los compuestos a usar en los ejemplos se sintetizaron mediante los siguientes métodos.

Ejemplo 1 (Ejemplo de producción del compuesto 1 de fósforo y molibdeno)

En un matraz de 3.000 mL equipado con un tubo para la introducción de nitrógeno, un tubo de reflujo, un agitador y un termómetro, se disolvieron 1 mol (242 g) de molibdato de sodio dihidrato en 206 g de agua, y se añadieron a la misma 0,5 moles (54 g) de dióxido de tiourea bajo una corriente de nitrógeno a de 50°C a 60°C, seguido por una reacción durante 1 hora. Subsiguientemente, se añadieron gota a gota en una hora 2 moles de ácido sulfúrico al 20% (980 g), y se realizó un envejecimiento durante 2 horas. Después del envejecimiento, la mezcla se enfrió a de 30 a 40°C y se añadió gota a gota en 1 hora 1 mol de fosfato de dioleilo (598 g), seguido por una reacción adicional durante 10 horas. Al producto resultante se añadieron 300 mL de n-hexano, y la mezcla se agitó durante 30 minutos. Seguidamente, se dejó que la mezcla reposara durante 1 hora para separar la mezcla en una fase acuosa y una fase oleosa, y la fase acuosa se separó. Finalmente, el disolvente se separó de la fase oleosa resultante a presión reducida, para de este modo obtener 711 g de un producto aceitoso marrón oscuro (compuesto 1 de fósforo y molibdeno). De los resultados del análisis del producto aceitoso marrón oscuro se encontró que el contenido de molibdeno y el contenido de fósforo fueron 12,2% y 4,2%, respectivamente. Se encontró que el rendimiento de molibdeno fue 90%.

Ejemplo 2 (Ejemplo de producción del compuesto 2 de fósforo y molibdeno)

Se repitieron los procedimientos del ejemplo 1 excepto por reemplazar 1 mol de fosfato de dioleilo con una mezcla de 0,5 moles de fosfato de monoocilo y 0,5 moles de fosfato de dioctilo, y excepto por reemplazar 0,5 moles de dióxido de tiourea por 0,17 moles de hidrosulfito, para de este modo obtener 568 g de un producto aceitoso azul oscuro (compuesto 2 de fósforo y molibdeno). Se encontró que el contenido de molibdeno y el contenido de fósforo fueron 21,0% y 7,2%, respectivamente. Se encontró que el rendimiento de molibdeno fue 88%.

55

## Ejemplo 3 (Ejemplo de producción del compuesto 3 de fósforo y molibdeno)

En el mismo aparato de reacción que en el ejemplo 1, se añadieron 144 g de agua a 1 mol (144 g) de trióxido de molibdeno y la mezcla se calentó a de 50 a 60°C bajo una corriente de nitrógeno. A continuación, se añadió gota a gota en 1 hora 1 mol (200 g) de hidróxido de sodio al 20%, seguido por envejecimiento durante 1 hora. Después del envejecimiento, se añadieron 0,5 moles (54 g) de dióxido de tiourea para que reaccionaran con la mezcla durante 1 hora. Subsiguientemente, se añadieron gota a gota en 1 hora 2 moles de ácido sulfúrico al 20% (980 g), seguido por envejecimiento adicional durante 2 horas. La mezcla se enfrió a de 40 a 40°C y se añadió gota a gota en 1 hora una mezcla de 0,5 moles de fosfato de monoocilo y 0,5 moles mol de fosfato de dioctilo (266 g), seguido por una reacción durante 10 horas. Se añadieron 300 mL de n-hexano, y la mezcla se agitó durante 30 minutos y se dejó que la mezcla reposara durante 1 hora para separar la mezcla en una fase acuosa y una fase oleosa, seguido por separación de la fase acuosa. Finalmente, el disolvente se separó de la fase oleosa resultante a presión reducida, para de este modo obtener 401 g de un producto aceitoso marrón oscuro (compuesto 3 de fósforo y molibdeno). Se encontró que el contenido de molibdeno y el contenido de fósforo fueron 22,5% y 7,7%, respectivamente. Se encontró que el rendimiento de molibdeno fue 94%.

## Ejemplo 4 (Ejemplo de producción del compuesto 4 de fósforo y molibdeno)

Se repitieron los procedimientos del ejemplo 3 excepto por reemplazar la mezcla de 0,5 moles de fosfato de monoocilo y 0,5 moles de fosfato de dioctilo por 1 mol de fosfato de dioleilo, para de este modo obtener 440 g de un producto aceitoso marrón oscuro (compuesto 4 de fósforo y molibdeno). Se encontró que el contenido de molibdeno y el contenido de fósforo fueron 20,1% y 6,9%, respectivamente. Se encontró que el rendimiento de molibdeno fue 92%.

## Ejemplo 5 (Ejemplo de producción del compuesto 5 de fósforo y molibdeno)

Se repitieron los procedimientos del ejemplo 3 excepto por reemplazar la mezcla de 0,5 moles de fosfato de monoocilo y 0,5 moles de fosfato de dioctilo por 1 mol de fosfato de monooleilo, para de este modo obtener 340 g de un producto aceitoso marrón oscuro (compuesto 5 de fósforo y molibdeno). Se encontró que el contenido de molibdeno y el contenido de fósforo fueron 26,3% y 9,1%, respectivamente. Se encontró que el rendimiento de molibdeno fue 93%.

## Ejemplo 6 (Ejemplo de producción del compuesto 6 de fósforo y molibdeno)

Se repitieron los procedimientos del ejemplo 3 excepto por reemplazar la mezcla de 0,5 moles de fosfato de monoocilo y 0,5 moles de fosfato de dioctilo por una mezcla de 0,5 moles de fosfato de mono-4-isopropilfenilo y 0,5 moles de fosfato de di-4-isopropilfenilo, para de este modo obtener 401 g de un producto aceitoso marrón oscuro (compuesto 6 de fósforo y molibdeno). Se encontró que el contenido de molibdeno y el contenido de fósforo fueron 22,7% y 7,6%, respectivamente. Se encontró que el rendimiento de molibdeno fue 93%.

## Ejemplo 7 (Ejemplo de producción del compuesto 7 de fósforo y molibdeno)

Se repitieron los procedimientos del ejemplo 3 excepto que la cantidad de dióxido de tiourea se aumentó a 2 moles, para de este modo obtener 395 g de un producto aceitoso marrón oscuro (compuesto 7 de fósforo y molibdeno). Se encontró que el contenido de molibdeno y el contenido de fósforo fueron 22,6% y 7,7%, respectivamente. Se encontró que el rendimiento de molibdeno fue 93%.

## Ejemplo 8 (Ejemplo de producción del compuesto 1 de fósforo, molibdeno y amina)

Se hizo reaccionar el compuesto 1 de fósforo y molibdeno obtenido en el ejemplo 1 (711 g) con 2 moles de monooleilamina (534 g) a de 60 a 70°C durante 4 horas. La mezcla se agitó adicionalmente a presión reducida de 2,3 a 1,3 kPa durante 1 hora, para de este modo obtener 1.224 g de un producto aceitoso azul oscuro (compuesto 1 de fósforo, molibdeno y amina). Se encontró que el contenido de molibdeno y el contenido de fósforo fueron 7,0% y 2,4%, respectivamente. Se encontró que el rendimiento de molibdeno fue 99%.

## Ejemplo 9 (Ejemplo de producción del compuesto 2 de fósforo, molibdeno y amina)

Se hizo reaccionar el compuesto 3 de fósforo y molibdeno obtenido en el ejemplo 3 (401 g) con 1 mol de dioctilamina (241 g) a de 60 a 70°C durante 4 horas. La mezcla se agitó adicionalmente a presión reducida de 2,3 a 1,3 kPa durante 1 hora, para de este modo obtener 631 g de un producto aceitoso marrón oscuro (compuesto 2 de fósforo, molibdeno y amina). Se encontró que el contenido de molibdeno y el contenido de fósforo fueron 14,2% y 4,9%, respectivamente. Se encontró que el rendimiento de molibdeno fue 99%.

## Ejemplo 10 (Ejemplo de producción del compuesto 3 de fósforo, molibdeno y amina)

Se hizo reaccionar el compuesto 4 de fósforo y molibdeno obtenido en el ejemplo 4 (440 g) con 1,2 moles de alquencil monosuccinato poliimida (737 g) a de 60 a 70°C durante 4 horas. La mezcla se agitó adicionalmente a presión reducida de 2,3 a 1,3 kPa durante 1 hora, para de este modo obtener 1.153 g de un producto aceitoso marrón oscuro

(compuesto 3 de fósforo, molibdeno y amina). Se encontró que el contenido de molibdeno y el contenido de fósforo fueron 7,5% y 2,6%, respectivamente. Se encontró que el rendimiento de molibdeno fue 98%.

#### Ejemplo comparativo 1

5 En un matraz de 3.000 mL equipado con un tubo para la introducción de nitrógeno, un tubo de reflujo, un agitador y un termómetro, se disolvieron 1 mol (206 g) de molibdato de sodio en 206 g de agua, y se añadieron a la misma 0,5 moles de dióxido de tiourea bajo una corriente de nitrógeno a de 50°C a 60°C, seguido por una reacción durante 1 hora. Subsiguientemente, la mezcla se enfrió a de 30 a 40°C y se añadieron gota a gota en 1 hora 2 moles de fosfato de dioctilo (644 g). A continuación, se añadió gota a gota en 1 hora 1 mol de ácido sulfúrico al 20%. Seguidamente, la temperatura se aumentó a 100°C y la reacción se llevó a cabo durante 10 horas. Al producto resultante se añadieron 10 300 mL de n-hexano, y la mezcla se agitó durante 30 minutos. Seguidamente, se dejó que la mezcla resultante reposara durante 1 hora para separar la mezcla en una fase acuosa y una fase oleosa, y la fase acuosa se separó. Finalmente, el disolvente se separó de la fase oleosa resultante a presión reducida, para de este modo obtener 437 g de un producto aceitoso azul oscuro (producto comparativo 1). De los resultados del análisis del producto aceitoso azul oscuro se encontró que el contenido de molibdeno y el contenido de fósforo fueron 19,5% y 13,5%, 15 respectivamente. Se encontró que el rendimiento de molibdeno fue 89%.

#### Ejemplo comparativo 2

Se repitieron los procedimientos del ejemplo comparativo 1 excepto por reemplazar 0,5 moles de dióxido de tiourea por 0,17 moles de hidrosulfito, y excepto por reemplazar 2 moles de fosfato de dioctilo con una mezcla de 0,5 moles de fosfato de monoctilo y 0,5 moles de fosfato de dioctilo, para de este modo obtener 359 g de un producto aceitoso azul oscuro (producto comparativo 2). Se encontró que el contenido de molibdeno y el rendimiento de molibdeno fueron 16,6% y 62%, respectivamente. Se encontró que el contenido de fósforo fue 28,1%.

El compuesto 2 de fósforo y molibdeno y el producto comparativo 2, los cuales fueron producidos por métodos diferentes usando los mismos materiales, fueron analizados por fósforo<sup>13</sup>-RMN usando un equipo JNM-LA400 (JEOL DATUM LTD.) para comprobar la diferencia en sus estructuras. Los resultados de los mismos se muestran en las Figs. 1 y 2. Además, también se compararon el contenido de molibdeno y el de fósforo de los compuestos.

Compuesto 2 de fósforo y molibdeno: contenido de Mo, 21% en masa; contenido de fósforo, 7,2% en masa.

Producto comparativo 2: contenido de Mo, 16,6% en masa; contenido de fósforo, 8,1% en masa.

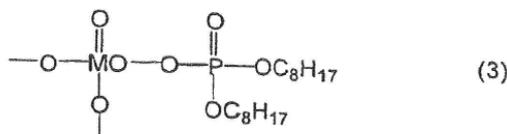
Los resultados revelan que el compuesto 2 de fósforo y molibdeno y el producto comparativo 2 son diferentes entre sí.

#### 30 Análisis estructural del compuesto de fósforo y molibdeno

El compuesto 4 de fósforo y molibdeno producido como anteriormente se lavó con n-hexano y agua tres veces, y el disolvente se separó a presión reducida para aumentar la pureza. El compuesto 4 de fósforo y molibdeno se sometió a análisis estructural: <análisis elemental> C: 42,6%, H: 7,6%, Mo: 21,4%, P: 6,9%.

35 A partir de la comparación de los valores analíticos del compuesto 4 de fósforo y molibdeno antes y después de la purificación, se encontró que el contenido de molibdeno en el compuesto 4 de fósforo y molibdeno aumentaba tras la purificación. Los resultados sugieren que cualquier fosfato ácido no enlazado a un átomo de molibdeno se separa mediante la purificación, disminuyendo de este modo la cantidad total del compuesto y aumentando relativamente el contenido de molibdeno. Además, se estimó que los átomos de fósforo no enlazados en el fosfato ácido se separan mediante la purificación, y por tanto no se produce ningún cambio en el contenido de fósforo. Los resultados del 40 análisis elemental revelan que los átomos de molibdeno y los de fósforo están presentes en la misma relación molar. A partir de los hechos de que hay átomos de molibdeno y de fósforo en la misma relación molar y de que los átomos de molibdeno son reducidos a átomos de molibdeno pentavalente, se estima que el compuesto de fósforo y molibdeno tiene la siguiente estructura como esqueleto base.

[Fórmula química 5]



45

(Peso molecular: 449,36)

## &lt;Análisis TOF-MS&gt;

El análisis TOF-MS se realizó usando un analizador de masas de tiempo de vuelo, el cual determina el peso molecular ionizando una muestra para que vuele a una distancia constante y midiendo el tiempo de vuelo. El peso molecular del compuesto 4 de fósforo y molibdeno se determinó usando un equipo Vayager-DE STR (Perspective Biosystems) como analizador TOF-MS. Como muestra se usó una mezcla de las siguientes tres disoluciones.

- (1) Disolución del compuesto 4 de fósforo y molibdeno en THF al 1%: 2  $\mu$ L.
- (2) Disolución de ditranol (sustancia matriz: 1,8-dihidroxi-9,10-dihidroantraceno-9-ona): 20  $\mu$ L.
- (3) Trifluoroacetato de potasio: 0,05  $\mu$ L.

Adviértase que cuando se añade la disolución (3), aparece un pico de los pesos moleculares totales del compuesto 4 de fósforo y molibdeno y del potasio. Esto es útil para confirmar si el pico es falso o no. Los gráficos resultantes se muestran en las Figs. 3 y 4.

## &lt;Resultados del análisis TOF-MS&gt;

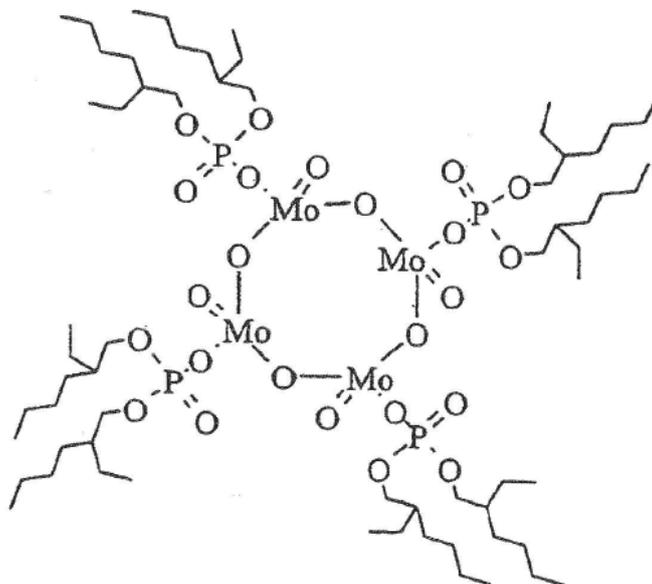
Los átomos de molibdeno tienen muchos isótopos, pero no hay ningún isótopo que tenga particularmente una relación de abundancia alta. Los pesos atómicos principales y sus relaciones son como sigue: 92: 14,84%, 94: 9,25%, 95: 15,92%, 96: 16,68%, 97: 9,55%, 98: 24,13%.

En el análisis TOF-MS, una molécula que tenga un peso molecular diferente de las otras en 1 es reconocida como un pico diferente. Por lo tanto, en un gráfico de un compuesto que contenga molibdeno aparecen picos que representan diferentes pesos moleculares. El gráfico de la Fig. 3 muestra los resultados del análisis TOF-MS y una detallada investigación de los picos revela que están presentes picos específicos de molibdeno sólo en pesos moleculares de aproximadamente 1.800. No hay ningún pico presente a un peso molecular mayor que el del molibdeno, y por tanto éste se considera que es el compuesto 4 de fósforo y molibdeno.

El gráfico de la Fig. 4 es una versión alargada de los picos de los pesos moleculares de aproximadamente 1.800 en el gráfico de la Fig. 3. Hay dos grupos de picos específicos del átomo de molibdeno, y la diferencia en los pesos moleculares de los dos grupos es 39. Por lo tanto, el grupo de la derecha corresponde al total del grupo de la izquierda y potasio. Por consiguiente, el grupo de la izquierda representa el peso molecular del compuesto 4 de fósforo y molibdeno.

El peso molecular más grande del grupo de la izquierda es aproximadamente 1.797, el cual es justo cuatro veces el peso molecular del esqueleto básico determinado por análisis elemental. Si cuatro esqueletos básicos se unieran entre sí, los átomos de molibdeno y de oxígeno estarían alternativamente dispuestos formando un anillo, dando lugar a la siguiente estructura:

[Fórmula química 6]



La fórmula molecular del compuesto 4 de fósforo y molibdeno es  $C_{64}H_{136}Mo_4P_4$  y su peso molecular es 1797,44.

Además, la relación elemental teórica es como sigue: C, 42,77%; H, 7,63%; Mo, 21,35%; y P, 6,89%. La relación elemental teórica es idéntica al valor analítico elemental medido: C, 42,6%; H, 7,6%; Mo, 21,4%; y P, 6,9%. El compuesto 4 de fósforo y molibdeno analizado puede tener la estructura anteriormente mencionada.

- 5 Compuesto 11: ditiofosfato de zinc (contenido de fósforo 8,2%, en la fórmula general (3),  $R^1 = n$ -butilo,  $R^2 = 1$ -octilo,  $a = 0,2$ ).

Compuesto 12: p,p'-didodecildifenil amina.

Compuesto 13: 3-(4-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil)propionato de octilo.

<Ensayo de descomposición con peróxidos>

- 10 Para los compuestos 1 a 7 de fósforo y molibdeno, los compuestos 8 a 10 de fósforo, molibdeno y amina, los productos comparativos 1 y 2 y el compuesto 11 (ditiofosfato de zinc), las capacidades secundarias que impiden la oxidación se evaluaron mediante el siguiente método. A un autoclave de 100 mL que incluía un tubo cilíndrico interno de vidrio, se añadieron 37,5 g de tolueno, 2,5 g de hidroperóxido de cumeno (de aquí en adelante abreviado como CHP), y cada uno de los compuestos anteriormente mencionados de modo que la mezcla tuviera un contenido
- 15 de fósforo de 50 ppm en masa, seguido por sellado. El autoclave se colocó en un baño con agitador vibratorio a temperatura constante de 70°C, seguido por agitación por vibración a 70 veces/min. 4 horas después se tomó una muestra y se midió el índice de peróxidos para analizar la cantidad de CHP residual. La cantidad de CHP residual se representa como un porcentaje con respecto a la cantidad de CHP inicial. La cantidad de fenol, el cual se producía mediante la acción del compuesto como antioxidante secundario, se determinó por cromatografía de gases.
- 20 La cantidad de fenol producida por la descomposición iónica de la cantidad total de hidroperóxido de cumeno añadida en primer lugar se definió como 100%, y los resultados se representan como un porcentaje con respecto a la cantidad total. La tabla 1 muestra los resultados.

- 25 El CHP produce fenol por descomposición iónica y produce alcohol cumílico, acetofenona, o compuestos semejantes por descomposición radical vía varios radicales. La producción de radicales no es preferible desde el punto de vista de prevenir la oxidación y, por tanto, una producción de una gran cantidad de fenol sugiere que el compuesto tiene una mayor capacidad antioxidante.

<Medida de la cantidad de lodos>

- 30 Los compuestos anteriormente mencionados se disolvieron en un aceite mineral de alto índice de viscosidad basado en aceite (VI) que tenía viscosidades dinámicas de 4,24 mm<sup>2</sup>/s (a 100°C) y de 19,65 mm<sup>2</sup>/s (a 40°C) y un índice de viscosidad de 126 de modo que cada una de las mezclas resultantes tuvo un contenido de Mo de 100 ppm en masa. De acuerdo con el ensayo ISOT especificado en el apartado 4 de JIS K 2514-1993 (método de ensayo de la estabilidad a la oxidación de un aceite lubricante), los aceites de ensayo se degradaron. El ensayo se realizó como sigue: se colocaron 250 mL de cada aceite de ensayo en un depósito de vidrio que tenía incorporado en el mismo una placa de cobre y una placa de hierro como catalizadores, y todo se calentó a 165,5°C durante 168 horas para
- 35 degradar el aceite de ensayo por oxidación mientras la muestra se agitaba a 1.350 rpm de tal manera que el aire se mezclara con ella. Después de la finalización del ensayo, todo el aceite de ensayo se filtró para separar el lodo producido, y el lodo se lavó con tolueno y se secó. A continuación, se midió el peso del lodo. La tabla 1 muestra los resultados.

Tabla 1

	Compuesto	Cantidad de CHP residual (%)	Cantidad de fenol (%)	Cantidad de lodos (%)
Ejemplo	Compuesto 1 de fósforo y molibdeno	12,0	81,1	0,223
	Compuesto 2 de fósforo y molibdeno	7,5	85,8	0,121
	Compuesto 3 de fósforo y molibdeno	6,8	88,3	0,119
	Compuesto 4 de fósforo y molibdeno	10,8	83,2	0,119
	Compuesto 5 de fósforo y molibdeno	12,3	82,0	0,210
	Compuesto 6 de fósforo y molibdeno	8,2	87,2	0,118
	Compuesto 7 de fósforo y molibdeno	7,0	87,8	0,121
	Compuesto 8 de fósforo, molibdeno y amina	14,5	76,1	0,116
	Compuesto 9 de fósforo, molibdeno y amina	13,3	77,5	0,117
	Compuesto 10 de fósforo, molibdeno y amina	11,3	79,8	0,114
Ejemplo comparativo	Producto comparativo 1	43,3	45,6	0,133
	Producto comparativo 2	44,7	46,8	0,141
	Compuesto 11	21,1	15,6	0,122

## Ejemplo 11

- 5 En un tubo cilíndrico interno de vidrio se añadieron cada uno de los compuestos anteriormente mencionados a 5 g de un aceite base en combinación como se muestra en la tabla 2, y la mezcla se agitó para dispersar/disolver el compuesto. A continuación, el tubo se colocó en un autoclave de 100 mL, seguido por sellado con una tapa equipada con un sensor de presión y una tubería para los gases de escape. El aire del autoclave se extrajo vía la tubería de gases de escape usando una bomba de vacío, y se suministró oxígeno para que el autoclave estuviera en una atmósfera de oxígeno 100% a una presión de 101 kPa. El autoclave se colocó en un baño de temperatura constante a 160°C y la presión se midió cada hora para determinar el período de inducción de la oxidación como el tiempo entre el comienzo del ensayo y el momento en el que la presión alcanzaba un valor menor que 80 kPa. La degradación por oxidación provoca una reducción de la presión debida al consumo de oxígeno y, por tanto, un mayor período de inducción de la oxidación sugiere que la composición tiene una mayor capacidad antioxidante. La tabla 2 muestra los resultados.
- 10
- 15 Adviértase que el aceite base fue el mismo que el aceite mineral de alto índice de viscosidad basado en aceite (VI) usado anteriormente en la <Medida de la cantidad de lodos>.

Tabla 2

	Cantidades mezcladas de aditivo (mg)				Contenido de fósforo (ppm en masa)	Período de inducción de la oxidación (h)
Ejemplo	Compuesto 2				27	80
	2,5					
	Compuesto 3				38	82
	2,5					
	Compuesto 4				34	87
	2,5					
	Compuesto 8				12	72
	2,5					
	Compuesto 10				13	74
	2,5					
	Compuesto 10				36	83
	7,0					
	Compuesto 2	Compuesto 11			494	134
	2,5	28,5				
	Compuesto 10	Compuesto 11			480	130
	2,5	28,5				
Compuesto 2	Compuesto 11	Compuesto 12		494	200 ó más	
2,5	28,5	12,5				
Compuesto 2	Compuesto 11	Compuesto 13		494	200 ó más	
2,5	28,5	12,5				
Compuesto 2	Compuesto 11	Compuesto 12	Compuesto 13	493	200 ó más	
2,5	28,5	12,5	12,5			
Ejemplo comparativo	Producto comparativo 1				68	32
	2,5					
	Producto comparativo 2				40	34
	2,5					
	Producto comparativo 2	Compuesto 11			508	79
	2,5	28,5				
	Producto comparativo 2	Compuesto 11	Compuesto 12	Compuesto 13	505	98
	2,5	28,5	12,5	12,5		
Producto comparativo 11	Compuesto 12	Compuesto 13		467	81	
2,5	12,5	12,5				

En la tabla 2, la expresión “200 ó más” en el período de inducción de la oxidación quiere decir que la presión no disminuyó por debajo de 80 kPa incluso después de 200 horas.

5 Ejemplo 12

Se prepararon dos composiciones de aceites para motores de gasolina (aceites base A y B) y una composición de aceite para motores diesel (aceite base C), y los compuestos anteriores mostrados en la tabla 4 se disolvieron en las mismas en las cantidades mostradas en la tabla 4 con respecto a 100 partes en masa de cada uno de los aceites. Los aceites de ensayo resultantes se sometieron al ensayo ISOT como se muestra en el ejemplo 2 para degradar los aceites por oxidación, y se determinaron los aumentos de los índices totales de acidez de los aceites degradados (valores obtenidos sustrayendo los índices totales de acidez de los aceites de ensayo antes de la degradación de los índices totales de acidez de los aceites degradados). Un aceite con menos aumento del índice total de acidez indica una mayor estabilidad oxidativa. En este ensayo, si el aumento del índice total de acidez excede 10 mg KOH/g, el aceite es difícil de usar como un aceite general para motores. La tabla 3 muestra las formulaciones de las composiciones de aceites para motores de gasolina y de la composición de aceite para motores diesel, y la tabla 4 muestra los resultados del ensayo. Los aceites base usados son los mismos que el aceite mineral de alto índice de viscosidad basado en aceite (VI) usado en el ejemplo 2.

Tabla 3

	Aceite base A	Aceite base B	Aceite base C
Aceite base	100 partes en masa	100 partes en masa	100 partes en masa
Mejorador del índice de viscosidad basado en metacrilatos	3,4 partes en masa	3,4 partes en masa	4,2 partes en masa
Dispersante basado en succinimida	5 partes en masa	5 partes en masa	10 partes en masa
Agente de limpieza basado en sulfonatos	2,5 partes en masa	2,5 partes en masa	5 partes en masa
Compuesto 11	1,0 partes en masa	0,63 partes en masa	1,5 partes en masa
Compuesto 12	0,25 partes en masa	0,25 partes en masa	0,25 partes en masa
Compuesto 13	0,25 partes en masa	0,25 partes en masa	0,25 partes en masa
Contenido de fósforo (ppm en masa)	729	461	1.015

Tabla 4

	Compuesto	Cantidad mezclada de compuesto (partes en masa)	Aceite base A	Aceite base B	Aceite base C
			Índice de acidez (mg KOH/g)/contenido de fósforo (ppm en masa)	Índice de acidez (mg KOH/g)/contenido de fósforo (ppm en masa)	Índice de acidez (mg KOH/g)/contenido de fósforo (ppm en masa)
Ejemplo	Compuesto 2	0,5	4,1/754	4,9/486	3,0/1.040
	Compuesto 10	1,0	4,7/755	5,2/487	3,7/1.041
Ejemplo comparativo	Producto comparativo 2	0,5	10,2/770	12,7/500	8,8/1.055
	Ninguno	-	18,2/729	20,1/461	16,8/1.015

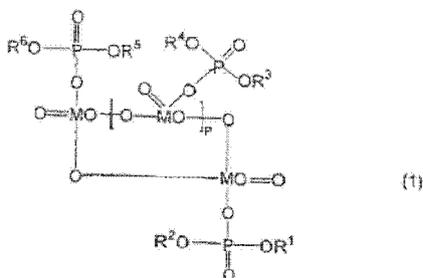
5 Como se describió anteriormente, los inventores de la presente invención han tenido éxito en producir una composición de aceite para motores que tiene un contenido de fósforo de 800 ppm en masa o menos ó 500 ppm en masa o menos, el cual es tolerable para el uso general, mezclando el compuesto de fósforo y molibdeno o el compuesto de fósforo, molibdeno y amina de la presente invención. Por otra parte, incluso en una composición de aceite para motores que tenga un contenido de fósforo de 1.000 ppm en masa o más, se ha conseguido un significativo efecto antioxidante.

10

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fósforo y molibdeno, representando por la siguiente fórmula general (1):

[Fórmula química 1]



- 5 en la que R<sup>1</sup> a R<sup>6</sup> representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo, y p representa un número de 1 a 5, siempre que todos los R<sup>1</sup> a R<sup>6</sup> no sean átomos de hidrógeno al mismo tiempo.
2. Un compuesto de fósforo y molibdeno según la reivindicación 1, en el que p es 2.
- 10 3. Un método para producir un compuesto de compuesto de fósforo y molibdeno según la reivindicación 1 ó 2, que comprende: reducir un compuesto de molibdeno hexavalente con un agente reductor; neutralizar el compuesto resultante con un ácido mineral; y hacer reaccionar el compuesto resultante con un fosfato ácido.
- 15 4. Un método para producir un compuesto de compuesto de fósforo y molibdeno según la reivindicación 3, en el que el fosfato ácido es un monofosfato y/o difosfato que tiene un grupo alquilo con 4 a 18 átomos de carbono.
5. Un método para producir un compuesto de compuesto de fósforo, molibdeno y amina, que comprende hacer reaccionar el compuesto de fósforo y molibdeno según la reivindicación 1 ó 2 con un compuesto tipo amina.
- 20 6. Un método para producir un compuesto de compuesto de fósforo, molibdeno y amina según la reivindicación 5, en el que el compuesto tipo amina es una amina alifática, o una succinimida N-alquil-sustituida o una succinimida N-alquenil-sustituida.
7. Un compuesto de compuesto de fósforo, molibdeno y amina, el cual se obtiene por el método de producir un compuesto de fósforo, molibdeno y amina según la reivindicación 5 ó 6,
- 25 8. Una composición de aceite lubricante, que comprende el compuesto de fósforo y molibdeno según la reivindicación 1 ó 2 y/o el compuesto de fósforo, molibdeno y amina según la reivindicación 7.
9. Una composición de aceite lubricante según la reivindicación 8, que además comprende un ditiofosfato de zinc.
10. Una composición de aceite lubricante según la reivindicación 8 ó 9, que además comprende un antioxidante basado en fenol y/o basado en aminas.
- 30 11. Una composición de aceite lubricante según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, que además comprende una o dos o más clases seleccionadas del grupo que consiste en un agente de resistencia al desgaste, un agente contra las presiones extremas, un mejorador de la oleaginosidad, un detergente, un dispersante, un mejorador del índice de viscosidad, un depresor del punto de fluidez, un inhibidor de la formación de óxido, un inhibidor de la corrosión y un agente antiespumante.
- 35 12. Una composición de aceite lubricante según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en la que el contenido de fósforo es 800 ppm en masa o menos.

FIG. 1

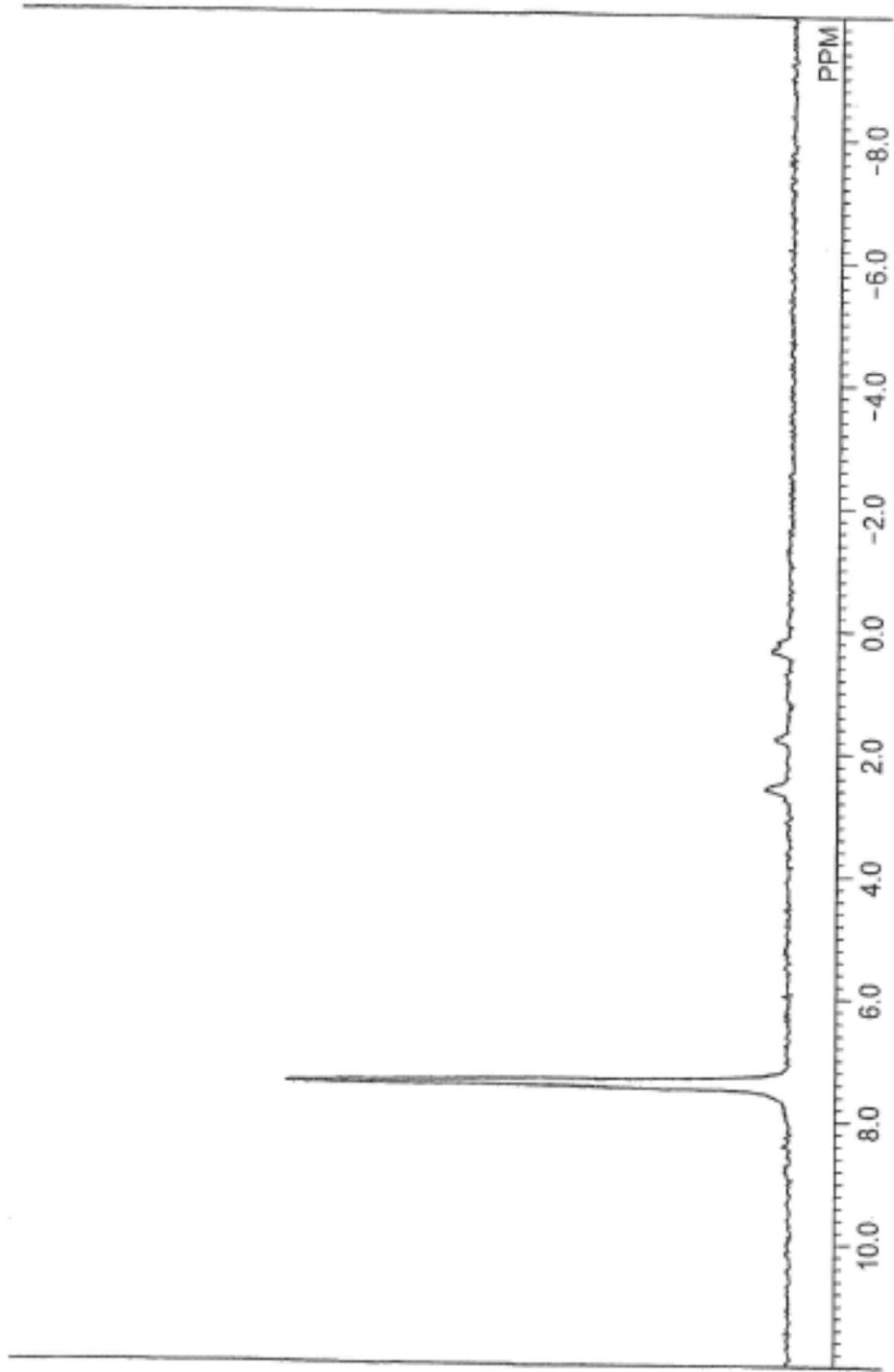


FIG. 2

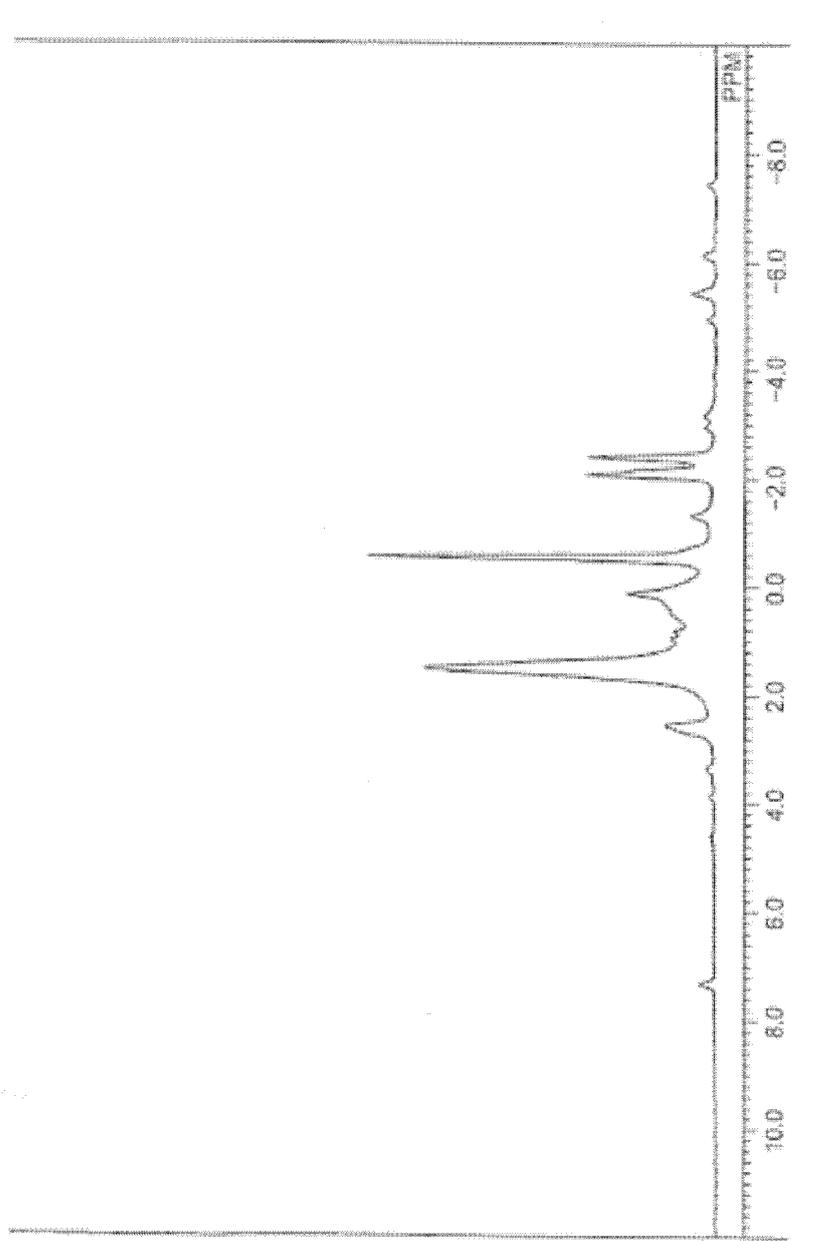


FIG. 3

