

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 500 949**

51 Int. Cl.:

C07F 9/09 (2006.01)

C10M 125/20 (2006.01)

C10M 125/24 (2006.01)

C07F 9/165 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.02.2011** **E 11704622 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.07.2014** **EP 2545061**

54 Título: **Salas de ácidos tiofosfóricos y su uso en lubricantes**

30 Prioridad:

08.03.2010 EP 10155811

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

01.10.2014

73 Titular/es:

BASF SE (50.0%)
67056 Ludwigshafen, DE y
ILCO CHEMIKALIEN GMBH (50.0%)

72 Inventor/es:

SZARVAS, LASZLO;
GERHARD, DIRK;
VOLKHOLZ, MATTHIAS y
VOLKHOLZ, CORVIN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

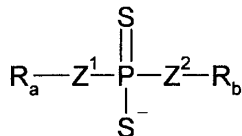
ES 2 500 949 T3

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

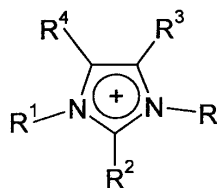
DESCRIPCIÓN

Sales de ácidos tiofosfóricos y su uso en lubricantes

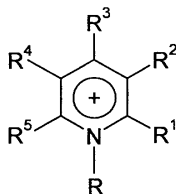
La invención se refiere a sales del anión del ácido di-, tri- o tetraiofosfórico de acuerdo con la fórmula I



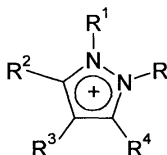
- 5 en la que Z¹ y Z² independientemente entre sí representan un átomo de oxígeno o un átomo de azufre y R_a y R_b independientemente entre sí representan un grupo orgánico con 1 a 20 átomos de C, y un catión, seleccionado de un catión imidazolio de fórmula II



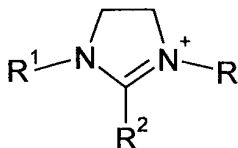
- 10 en la que R y R¹ independientemente entre sí representan un grupo alquilo C1 a C12 y R² a R⁴ independientemente entre sí representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C1 a C12, un catión piridinio de fórmula III



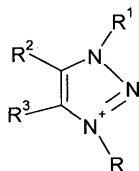
- 15 en la que R representa un grupo alquilo C1 a C12 y R¹ a R⁵ independientemente entre sí representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C1 a C12, un catión pirazolio de fórmula IV



- 20 en la que R y R¹ independientemente entre sí representan un grupo alquilo C1 a C12 y R² a R⁴ independientemente entre sí representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C1 a C12, un catión imidazolinio de fórmula V



- 25 en la que uno de los restos R o R¹ representa un átomo de hidrógeno y el otro resto R o R¹ representa un grupo alquilo C1 a C8 o grupo hidroxialquilo C1 a C8 y R² representa un grupo alquilo C1 a C20 o un grupo alquilenos C2 a C20, un catión triazolol de fórmula VI



en la que R y R¹ representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C1 a C12 y los restos R² y R³ independientemente entre sí representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de C o R² y R³ forman juntos un anillo de benceno cuyos átomos de carbono pueden estar sustituidos eventualmente con grupos alquilo C1 a C4,

- 5 Con el uso de lubricantes o líquidos hidráulicos se producen con el paso del tiempo daños en las piezas de aparatos. Los daños pueden deberse en particular a la corrosión y abrasión de piezas metálicas o desgaste de las piezas metálicas.

La adición de aditivos adecuados a lubricantes, en particular aceites lubricantes, o líquidos hidráulicos debe contrarrestar un daño de este tipo a ser posible a largo plazo.

- 10 Se conoce el uso de sales metálicas del ácido ditiofosfórico, en particular de ditiofosfatos de cinc, como aditivo de este tipo. Sin embargo es desventajoso que con el uso de sales metálicas de este tipo por ejemplo en motores de combustión, las sales metálicas producen en particular óxidos metálicos tales como óxido de cinc como residuos. Los óxidos metálicos de este tipo forman depósitos sobre piezas del aparato o contaminan como polvo fino el medioambiente.

- 15 Por tanto se desean aditivos que se quemen a ser posible libre de residuos, lo que se denomina también libre de cenizas.

Se conocen sales del ácido ditiofosfórico con cationes orgánicos por los documentos DE-A 2131926 y DE-A 2221646. Mediante la sustitución de las sales metálicas por cationes orgánicos de este tipo debe conseguirse la ausencia de cenizas.

- 20 En el documento DE-A 2131926 se describen sales de un catión de fosfonio y un derivado de ácido tiofosfórico como aditivos para líquido hidráulico. Las sales descritas reducen daños en piezas metálicas del sistema hidráulico. Los daños de este tipo se deben a una acción de desgaste del líquido hidráulico.

- 25 El documento DE-A 2221646 da a conocer aceites lubricantes que contienen sales de amina de un ácido tiofosfórico. Las sales de amina reducen la abrasión de piezas de instalaciones. En caso del catión amino se trata de un catión de amonio cuaternario.

El documento US 4 108 858 describe cationes de alto peso molecular, por ejemplo catión piridinio que se usan como detergentes en combustibles o como agentes dispersantes en aceites lubricantes.

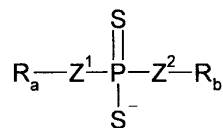
El documento WO 2010/096168 describe la adición de líquidos iónicos a aceites lubricantes.

- 30 Para el uso en aceites lubricantes se buscan aditivos mejorados continuamente que cumplan a ser posible todos los requerimientos anteriores aún mejor.

- 35 Por tanto el objetivo de la presente invención eran aditivos, por ejemplo para lubricantes o líquidos hidráulicos, que pudieran prepararse o fueran accesibles fácilmente, que tuvieran con distintos aceites lubricantes una buena compatibilidad y por tanto pudieran usarse en los más distintos lubricantes o líquidos hidráulicos, que tuvieran una acción lo mejor posible y redujeran claramente la corrosión y la abrasión de piezas metálicas, así como que no formaran residuos, es decir que estuvieran libres de ceniza.

De acuerdo con esto se encontraron las sales de acuerdo con la fórmula I y su uso en aceites lubricantes.

En caso de las sales se trata de sales del anión del ácido di-, tri- o tetratiofosfórico de acuerdo con la fórmula I



- 40 en la que Z¹ y Z² independientemente entre sí representan un átomo de oxígeno o un átomo de azufre y R_a y R_b independientemente entre sí representan un grupo orgánico con 1 a 20 átomos de C, y un catión que contiene un sistema de anillo heterocíclico con uno a tres átomos de nitrógeno.

Con respecto al anión

Preferentemente, tanto Z¹ como Z² en la fórmula I representan un átomo de oxígeno. Por tanto se trata preferentemente del anión de un ácido ditiofosfórico.

- 45 R_a y R_b en la fórmula I representan preferentemente un grupo orgánico con 1 a 16 átomos de C, de manera muy especialmente preferente de 6 a 16 átomos de C, pudiendo contener el grupo orgánico también heteroátomos, por ejemplo oxígeno o nitrógeno, preferentemente en forma de un grupo hidroxilo, grupo éter, grupo amino primario, secundario o terciario.

En particular R_a y R_b en la fórmula I representan un grupo orgánico que está compuesto exclusivamente de carbono e hidrógeno y no contiene otros heteroátomos, es decir representan un grupo hidrocarburo. A este respecto puede tratarse de un grupo hidrocarburo alifático o un grupo hidrocarburo aromático, puede tratarse también de un grupo hidrocarburo que está compuesto tanto por grupos alifáticos como aromáticos.

- 5 De manera especialmente preferente se trata en caso de R_a y R_b independientemente entre sí de un grupo alquilo C1 a C20, en particular un grupo alquilo C1 a C16, de manera muy especialmente preferente un grupo alquilo C6 a C16 y en una forma de realización especial representa un grupo alquilo C8 a C12.

- 10 El ácido ditionfosfórico en que se basa el anión puede obtenerse de manera conocida mediante reacción de sulfuros fosfóricos tales como P_4S_{10} o P_2S_5 con los correspondientes alcoholes de los restos R_a y R_b . En esta reacción puede usarse un único alcohol o naturalmente también una mezcla de alcoholes. En caso de uso de un único alcohol, R_a y R_b son idénticos. Por el contrario, en caso de uso de una mezcla de alcoholes, dependiendo de la composición de la mezcla de alcoholes, se obtienen mezclas de compuestos con distribución estadística correspondiente de restos idénticos y distintos R_a y R_b .

- 15 Independientemente de si R_a y R_b en el anión de fórmula I, de manera condicionada por la preparación del ácido ditionfosfórico, son idénticos o distintos se aplica que la suma de los átomos de carbono en el resto R_a y R_b en una forma de realización preferente asciende a de 12 a 40, de manera especialmente preferente de 14 a 30 y de manera muy especialmente preferente de 16 a 24.

En particular, R_a y R_b son idénticos mediante el uso de un único alcohol en la preparación del ácido ditionfosfórico.

- 20 Como aniones especialmente adecuados de fórmula I se mencionan aniones en los que al menos uno de los restos R_a y R_b representa un grupo 2-etilhexilo o un grupo 2-propilheptilo; son muy especialmente adecuados los aniones en los que los dos restos R_a y R_b representan un grupo 2-etilhexilo o los dos restos R_a y R_b representan un grupo 2-propilheptilo (véase también fórmulas en los ejemplos).

Con respecto al catión

- 25 En los cationes imidazolio de fórmula II, R y R^1 independientemente entre sí preferentemente representan un grupo alquilo C1 a C4.

Los restos R^2 a R^4 en la fórmula II preferentemente representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C1 a C4. De manera muy especialmente preferente los restos R^2 a R^4 en la fórmula II representan un átomo de hidrógeno.

En los cationes piridinio de fórmula III, R preferentemente representa un grupo alquilo C1 a C4.

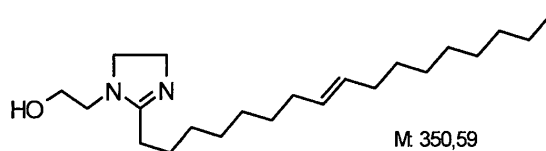
- 30 Los restos R^1 a R^5 en la fórmula III preferentemente representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C1 a C4. De manera muy especialmente preferente los restos R^1 a R^5 en la fórmula III representan un átomo de hidrógeno.

En los cationes pirazolio de fórmula IV, R y R^1 preferentemente representan un grupo alquilo C1 a C4.

Los restos R^2 a R^4 en la fórmula IV preferentemente representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C1 a C4. De manera muy especialmente preferente los restos R^2 a R^4 en la fórmula IV representan un átomo de hidrógeno.

- 35 Los cationes imidazolinio de fórmula V son aquéllos en los que uno de los restos R o R^1 representa un átomo de hidrógeno y el otro resto R o R^1 representa un grupo alquilo C1 a C8 o un grupo hidroxialquilo C1 a C8. R^2 es un grupo alquilo C1 a C20 o un grupo alquileno C2 a C20.

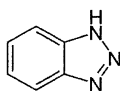
Como ejemplo de un catión imidazolinio de este tipo se menciona el catión de la amina-O (nombre comercial de BASF) de fórmula



- 40 El catión o la sal puede obtenerse a partir de esto mediante adición del correspondiente ácido y adición asociada a esto de un átomo de hidrógeno como resto R en el átomo de N no sustituido.

Los restos R y R^1 en la fórmula VI preferentemente representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C1 a C4.

- 45 Un catión triazolío preferente es por ejemplo el catión del benzotriazol que a su vez mediante reacción con el ácido deseado y adición de un átomo de hidrógeno como resto R en el átomo de nitrógeno correspondiente, tal como está representado en la fórmula VI.



De manera muy especialmente preferente, en caso del catión se trata de un catión imidazolio de fórmula II anterior.

Como cationes imidazolio especialmente preferentes se mencionan por ejemplo:

- 5 1-metil-3-metilimidazolio (R y R1 = metilo, R2, R3, R4 = H), abreviado MMIM
 1-etil-3-metilimidazolio (R= etilo y R1 = metilo, R2, R3, R4 = H), abreviado EMIM
 1-etil-3-etilimidazolio (R y R1 = etilo, R2, R3, R4 = H), abreviado EEIM
 1-butil-3-metilimidazolio (R= butilo y R1 = metilo, R2, R3, R4 = H), abreviado BMIM
 1-butil-3-etilimidazolio (R= butilo y R1 = etilo, R2, R3, R4 = H), abreviado BEIM
 10 1-butil-3-butimidazolio (R y R1 = butilo, R2, R3, R4 = H), abreviado BBIM
 1-octil-3-metilimidazolio (R = octilo y R1 = metilo, R2, R3, R4 = H), abreviado OMIM

Preparación de las sales

Las sales pueden prepararse según distintos procedimientos conocidos.

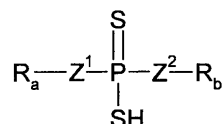
En particular pueden prepararse las sales a partir de otras sales del catión, por ejemplo a partir de las sales de alquilcarbonato o sales de hidróxidos.

- 15 Por ejemplo por el documento WO 2005/021484 se conocen sales a partir de los cationes mencionados anteriormente y un alquilcarbonato como anión y la preparación de sales de este tipo. En este documento WO se describe también la transformación de las sales de alquilcarbonato en sales de otros aniones mediante adición de un ácido.

- 20 De manera correspondiente a la enseñanza del documento WO pueden transformarse los alquilcarbonatos de imidazolio o los alquilcarbonatos de otros cationes (a continuación en resumen denominados también de manera abreviada alquilcarbonato) en sales de fórmula I mediante adición del ácido di-, tri- o tetratiofosfórico. Durante la reacción se produce dióxido de carbono.

El compuesto de partida preferente es el metilcarbonato de imidazolio como sustancia de partida.

- 25 Como ácido di-, tri- o tetratiofosfórico se selecciona el correspondiente ácido con los restos deseados R_a y R_b . El ácido di-, tri- o tetratiofosfórico de acuerdo con la fórmula VII



- 30 en la que Z^1 y Z^2 independientemente entre sí representan un átomo de oxígeno o un átomo de azufre, el resto R_a representa un grupo 2-propilheptilo y el R_b representa un grupo orgánico con 1 a 20 átomos de C, no se ha descrito hasta ahora y pertenece en el contexto de esta invención a los ácidos fosfóricos preferentes, en particular como ácido ditionofosfórico (Z^1 y Z^2 representan oxígeno) para la preparación de las sales anteriores. De manera especialmente preferente, los dos restos R_a y R_b en la fórmula VII representan un grupo 2-propil-heptilo. Las sales preferentes en el contexto de esta invención son sales de los cationes de fórmula II a VI anteriores, preferentemente del catión imidazolio de fórmula II, con un anión de fórmula VII.

- 35 La reacción del alquilcarbonato con el ácido di-, tri- o tetratiofosfórico puede realizarse por ejemplo a de 0 °C a 100 °C, en particular de 10 °C a 80 °C y presión normal, eventualmente en presencia de un disolvente.

Los disolventes adecuados son en particular alcoholes tales como metanol, etanol, isopropanol. Como disolvente se prefiere especialmente metanol.

El alquilcarbonato y el ácido di-, tri- o tetratiofosfórico pueden usarse respectivamente en exceso. Se prefiere una proporción molar de 1 con respecto a 0,8 a de 0,8 con respecto a 1.

- 40 De manera muy especialmente preferente se usan el alquilcarbonato y el ácido di-, tri- o tetratiofosfórico en proporción aproximadamente estequiométrica.

Como alternativa pueden prepararse los compuestos de fórmula I también a partir de la sal de hidróxido de los cationes mencionados anteriormente. En este caso se realiza la reacción con el ácido di-, tri- o tetratiofosfórico con separación de agua.

- 45 Además son posibles para la preparación de las sales reacciones de metátesis discrecionales, es decir reacciones de intercambio de aniones, partiendo de una sal discrecional de un catión mencionado anteriormente e intercambio

del anión por el correspondiente anión del ácido di-, tri- o tetratiofosfórico. Como sal de partida para el intercambio de aniones no son deseables en general haluros y en particular cloruros habida cuenta del uso posterior y de un posible contenido residual en cloruro.

5 Las sales contienen preferentemente menos de 100 ppm, en particular menos de 20 ppm de haluros. De manera especialmente preferente éstas están libres de haluros.

Las sales preferentes son por ejemplo

bis-2-etilhexilditiofosfato de MMIM = MMIM [(2EH)₂DTP]
bis-2-propilheptilditiofosfato de MMIM = MMIM [(2PH)₂DTP]

10 bis-2-etilhexilditiofosfato de EMIM = EMIM [(2EH)₂DTP]
bis-2-propilheptilditiofosfato de EMIM = EMIM [(2PH)₂DTP]

bis-2-etilhexilditiofosfato de EEIM = EEIM [(2EH)₂DTP]
bis-2-propilheptilditiofosfato de EEIM = EEIM [(2PH)₂DTP]

bis-2-etilhexilditiofosfato de BMIM = BMIM [(2EH)₂DTP]
bis-2-propilheptilditiofosfato de BMIM = BMIM [(2PH)₂DTP]

15 bis-2-etilhexilditiofosfato de BEIM = BEIM [(2EH)₂DTP]
bis-2-propilheptilditiofosfato de BEIM = BEIM [(2PH)₂DTP]

bis-2-etilhexilditiofosfato de BBIM = BBIM [(2EH)₂DTP]
bis-2-propilheptilditiofosfato de BBIM = BBIM [(2PH)₂DTP]

20 bis-2-etilhexilditiofosfato de OMIM = OMIM [(2EH)₂DTP]
bis-2-propilheptilditiofosfato de OMIM = OMIM [(2PH)₂DTP]

Así como mezclas de fórmula [catión] [(2EH)_x(2PH)_yDTP] con x + y = 2. Además pueden usarse también otras mezclas.

25 La sal de fórmula I es preferentemente un líquido iónico, es decir la sal tiene un punto de fusión inferior a 100 °C, con frecuencia incluso inferior a 20 °C. Tras la separación del disolvente pueden transportarse, almacenarse y usarse de manera sencilla las sales, por tanto, como líquidos.

Uso

Las sales o composiciones que contienen una sal son adecuadas como lubricantes. Como lubricante se entiende en este contexto cualquier sustancia que se usa para evitar o reducir influencias de rozamiento entre superficies que se mueven relativamente una con respecto a otra.

30 En particular son adecuadas las sales como aditivos para lubricantes habituales, siendo en condiciones normales (20 °C, 100 kPa) lubricantes líquidos (aceites lubricantes), lubricantes sólidos, pastas o grasas.

Los lubricantes sólidos son por ejemplo lacas lubricantes, grafito, sulfuros metálicos tales como sulfuro de molibdeno u óxidos metálicos (TiO₂, ZnO entre otros).

35 Los aceites lubricantes habituales son composiciones que contienen como componente principal un aceite o mezcla de aceites y eventualmente aún otros aditivos o están compuestos exclusivamente de un aceite o mezcla de aceites.

En una forma de realización especial, en caso de los lubricantes se trata de aceites lubricantes que están compuestos en más del 50 % en peso por al menos un aceite animal, aceites vegetales, aceites minerales o aceite sintético o sus mezclas.

40 Los aceites adecuados son aceites animales o vegetales o aceites minerales; puede tratarse también de aceites sintéticos que pueden prepararse a partir de los más diversos compuestos de partida, en particular también a partir de los aceites animales, vegetales o aceites minerales anteriores.

En caso de los aceites, por ejemplo aceites minerales, puede tratarse de hidrocarburos acíclicos y/o cíclicos saturados y/o insaturados que pueden contener eventualmente uno o varios heteroátomos tales como por ejemplo O, F, P, N, S.

45 Como aceites sin heteroátomos se mencionan por ejemplo alquilbencenos, cicloalcanos, polialfaolefinas y copolímeros de hidrocarburos insaturados; como aceites que contienen oxígeno como heteroátomo se mencionan alcoholes, ésteres, cetonas, furanos, poliéteres y copolímeros de olefinas y por ejemplo acrilatos, maleinatos o fumaratos; como aceites que contienen flúor y oxígeno como heteroátomos se mencionan perfluoroéteres o perfluoroésteres; como aceites que contienen fósforo y oxígeno como heteroátomos se mencionan ésteres de ácido fosfórico; como aceites que contienen fósforo y nitrógeno como heteroátomos se mencionan fosfacenos, como

aceites que contienen azufre o nitrógeno como heteroátomos se mencionan tiofenos.

5 Los compuestos mencionados son líquidos preferentemente en el intervalo de temperatura de la aplicación que puede encontrarse en el intervalo de -80 °C a +450 °C (101,3 kPa), sin embargo no han de ser esto en determinados requerimientos (por ejemplo lacas lubricantes). Los aceites lubricantes contienen los aceites por ejemplo en una cantidad del 1 % al 99,9 % en peso. Las composiciones, o los aceites lubricantes pueden contener aditivos dependiendo de la necesidad que cumplan por ejemplo los siguientes objetivos: protección frente al envejecimiento, protección frente al desgaste, aditivos de presión extrema, protección frente a la corrosión, detergentes, dispersantes, desemulsionamiento, emulsionamiento, agentes antiespumantes así como otros objetivos descritos en la bibliografía (véase también en "Lubricant additives: chemistry and applications/editor, Leslie R. Rudnick, --2ª edición, 2009, CRC Press").

Los aceites animales o vegetales son por ejemplo aceite de colza, aceite de ricino o aceite de pescado.

Como aceites minerales se tienen en consideración por ejemplo fracciones de petróleo desde aceites para husillos hasta aceites lubricantes SAE 30, 40 o 50.

15 Los aceites sintéticos son en particular aceites que pueden obtenerse mediante esterificación o eterificación de sustancias de partida adecuadas, por ejemplo también de los aceites animales o vegetales o aceites minerales citados anteriormente. Se mencionan por ejemplo diésteres tales como los que se obtienen mediante esterificación de ácidos dicarboxílicos tales como ácido adípico o ácido sebácico con alcoholes monohidroxilados u oligoésteres que pueden obtenerse mediante esterificación de mezclas de ácidos di- u oligocarboxílicos, di- u oligoalcoholes y monoalcoholes, por ejemplo oligoésteres de ácido sebácico o ácido adípico, un poliglicol y un alcohol monohidroxilado tal como 2-etilhexanol.

20 Los aceites sintéticos son por ejemplo también oligómeros líquidos en condiciones normales (20 °C, 100 kPa) que pueden obtenerse mediante polimerización, ya sea una polimerización por radicales, policondensación u otra formación de poliaductos, de monómeros. Se tienen en consideración por ejemplo oligómeros a base de óxido de etileno, óxido de propileno, alquenos o iso-alquenos, tales como polietilenglicoles, polipropilenglicoles, poliisobutilenos o polímeros y copolímeros que pueden obtenerse mediante polimerización por radicales de monómeros etilénicamente insaturados, por ejemplo a base de éteres vinílicos, ésteres vinílicos, ésteres acrílicos, maleatos, fumaratos etc.

25 Los lubricantes, o aceites lubricantes, se usan por ejemplo como aceites de motor (motores Otto y Diesel, aceites para engranajes, lubricantes para cadenas o grasas lubricantes. La enumeración debe mostrar usos habituales de lubricantes únicamente a modo de ejemplo.

Además son adecuadas las sales o composiciones que contienen una sal como o en líquidos hidráulicos, líquidos amortiguadores o medios de transmisión de fuerza.

Las sales son adecuadas como aditivo para composiciones que se usan en aplicaciones en las que se produce o puede temerse la corrosión y abrasión de piezas de aparato.

35 Pueden usarse también mezclas de las sales como aditivos.

40 Preferentemente, las composiciones que se usan por ejemplo como lubricantes, o aceites lubricantes, líquidos hidráulicos, líquidos amortiguadores o medios de transmisión de fuerza, contienen al menos el 0,1 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 0,2 % en peso de las sales, ya sea únicamente una sal o una mezcla de varias sales. Generalmente es suficiente un contenido máximo del 20 % en peso, en particular del 10 % en peso o en particular del 5 % en peso o de manera especialmente preferente del 3 % en peso.

Es de mencionar que en todos los usos citados anteriormente se tienen en consideración también sistemas acuosos, en particular sistemas de dos fases de una fase acuosa y una fase no acuosa, en los que la sal del ácido di-, tri- o tetratrafosfórico se encuentra preferentemente en la fase no acuosa.

45 Los lubricantes pueden tener en particular un contenido del 0,1 % al 20 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,2 % al 10 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 0,3 % al 5 % en peso de las sales.

Las sales preferentes son líquidos iónicos (véase anteriormente); por este motivo pueden usarse también sin más incluso como aceite lubricante, medio hidráulico, líquido amortiguador u otro medio de transmisión de fuerza.

50 Las sales pueden mezclarse también con otros líquidos iónicos o pueden disolverse en los mismos. Como otros líquidos iónicos se mencionan sales de los cationes anteriores, por ejemplo de los cationes piridinio, cationes pirazolio o en particular de los cationes imidazolio de acuerdo con las fórmulas II, III y IV con aniones discrecionales. A modo de ejemplo se mencionan como aniones de este tipo cloruro, bromuro, hidrogenosulfato, tetracloroaluminato, tiocianato, dicianoamida, metilsulfato, etilsulfato, metanosulfonato, formiato, acetato, dimetilfosfato, dietilfosfato, p-tolilsulfonato, tetrafluoroborato y hexafluorofosfato, metilmetilfosfonato y metilfosfonato.

5 Esta invención se refiere por tanto también a composiciones que están compuestas en al menos el 20 % en peso, en particular en al menos el 50 % en peso y de manera especialmente preferente en al menos el 70 % en peso de líquidos iónicos y contienen sales, preferentemente en una cantidad de al menos el 0,1 % en peso, en particular al menos el 0,5 % en peso, de manera muy especialmente preferente en una cantidad de al menos el 1 % en peso, con respecto a la composición.

La sal puede estar disuelta en el líquido iónico, correspondiendo el contenido máximo preferente entonces al mencionado anteriormente del 20 % en peso.

10 En particular, en estas composiciones, la propia sal es un líquido iónico. En este caso su contenido en la mezcla con otros líquidos iónicos puede ser discrecionalmente alto y puede ascender hasta el 100 % en peso; composiciones de este tipo pueden estar compuestas por ejemplo también en del 0,1 % al 90 % en peso, en particular del 0,5 % al 50 % en peso, de las sales, del 10 % al 99,9 % en peso, en particular del 50 % al 99,5 % en peso de otros líquidos iónicos y eventualmente del 0 % al 70 % en peso, en particular del 0 % al 50 % en peso de otros aditivos o disolventes, ascendiendo el contenido en líquidos iónicos en la composición en total preferentemente a al menos el 20 % en peso, de manera especialmente preferente a al menos el 50 % en peso.

15 También las composiciones citadas anteriormente que están compuestas en al menos el 20 % en peso de líquidos iónicos son adecuadas de manera correspondiente con las mismas ventajas mencionadas ya anteriormente como aceite lubricante, líquido hidráulico, líquido amortiguador u otro medio de transmisión de fuerza.

En resumen ha de constatarse que en la aplicación de las sales a partir del anión del ácido di-, tri- o tetratfosfórico en los usos citados anteriormente, por ejemplo en aceites lubricantes, se proporcionan las siguientes ventajas:

- 20
- una protección mejor frente al desgaste de piezas de instalaciones (comportamiento de protección frente al desgaste)
 - una alta protección frente a la oxidación de los aceites
 - un reforzamiento de la acción de otros aditivos, por ejemplo ésteres del ácido fosfórico (acción sinérgica)
 - un contenido más bajo de azufre y fósforo en la formulación
- 25
- ausencia de cenizas, es decir no se produce ninguna emisión de polvo fino de óxidos metálicos tal como puede observarse con el uso de sales metálicas en máquinas de combustión de todo tipo, mencionándose a modo de ejemplo motores Otto y diesel. De esto resulta una mejor compatibilidad con el medioambiente y
 - una mejora del comportamiento de rozamiento en comparación con aditivos de protección frente al desgaste convencionales, lo que conduce por ejemplo también a una vida útil más larga y al ahorro energético.

30 Las acciones citadas anteriormente pueden conseguirse ya con un contenido bajo de las sales en las composiciones. Las composiciones adecuadas, en particular aquéllas para los usos anteriores contienen preferentemente como máximo 0,15 mol de fósforo y 0,25 mol de azufre y de manera especialmente preferente como máximo 0,1 mol de fósforo y 0,2 mol de azufre por kg de composición; preferentemente contienen al menos 0,01 mol de fósforo, de manera especialmente preferente al menos 0,05 mol de fósforo y al menos 0,01 mol de azufre y de manera especialmente preferente al menos 0,05 mol de azufre, refiriéndose todas las cantidades en mol a 1 kilogramo (kg) de composición, por ejemplo lubricantes.

35

40 En particular, las sales pueden sustituir completamente a las sales metálicas usadas hasta ahora, en particular sales de cinc tales como ditiofosfatos de cinc. Las composiciones, lubricantes, aceites lubricantes, líquidos hidráulicos, líquidos amortiguadores y medios de transmisión de fuerza contienen por tanto en una forma de realización especialmente preferente menos del 0,2 % en peso, de manera especialmente preferente menos del 0,1 % en peso, de manera muy especialmente preferente menos del 0,05 % en peso de iones cinc. En una forma de realización muy especialmente preferente éstos no contienen iones cinc.

Ejemplos

Preparación

45 Preparación de los ditiofosfatos de imidazolio

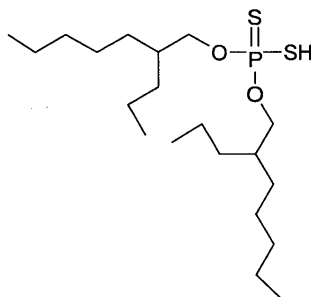
50 Se dispuso un metilcarbonato de 1,3-dialquil-imidazolio disuelto en metanol y se mezcló a 50 °C con agitación gota a gota con ácido dialquilditiofosfórico en proporción aproximadamente estequiométrica. A este respecto se produjo un fuerte desarrollo de gases. Tras finalizar la alimentación se agitó la mezcla de reacción aún durante una hora a 50 °C. El disolvente se eliminó con presión reducida y temperatura elevada y se obtuvo el producto como sustancia pura.

Como metilcarbonato de 1,3-dialquil-imidazolio se usaron:

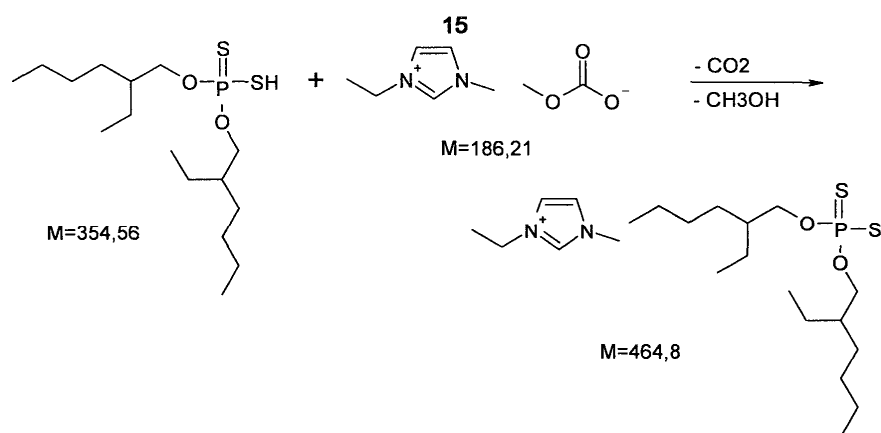
metilcarbonato de EMIM
metilcarbonato de OMIM

Como ácido dialquilditiofosfórico se usaron:

ácido di-2-etilhexilditiofosfórico (Deophos®, D.O.G. Hamburgo)
 ácido di-2-propilheptilditiofosfórico



5 La reacción se realiza según el siguiente mecanismo, mostrado en el ejemplo del ácido di-2-etilhexilditiofosfórico y del metilcarbonato de EMIM:



1. Ejemplo de preparación

Preparación de di-2-etilhexilditiofosfato de EMIM [EMIM] [2EHDTP]

10 Se dispusieron 155 g de disolución de metilcarbonato de EMIM (46,6 g = 0,25 mol de metilcarbonato de EMIM en metanol) y se añadieron gota a gota a 50 °C con agitación lentamente 90,4 g = 0,25 mol de Deophos. La reacción arranca inmediatamente y se desprende CO₂. Tras finalizar la alimentación se agitó posteriormente aún durante aproximadamente 1 h a 50 °C hasta que ya no pudo observarse ningún desprendimiento de gases. El producto se concentró en un rotavapor hasta sequedad. Peso 118,9 g

Los datos de RMN y análisis elemental coincidían con di-2-etilhexilditiofosfato de EMIM.

15 2. Ejemplo de preparación

Preparación de di-2-etilhexilditiofosfato de OMIM [OMIM] [2EHDTP]

20 Se dispusieron 162,4 g de disolución de metilcarbonato de OMIM (53,6 g = 0,2 mol de OMIM en metanol) y se añadieron gota a gota a 50 °C con agitación lentamente 70,9 g (0,2 mol) de Deophos. A este respecto se desprende CO₂. Tras finalizar la alimentación se agitó posteriormente aún durante aproximadamente 1 h a 50 °C hasta que ya no pudo observarse ningún desprendimiento de gases. El producto se concentró en el rotavapor hasta sequedad. Peso 109,7 g de líquido amarillo, altamente viscoso

Los datos de RMN y análisis elemental coincidían con di-2-etilhexilditiofosfato de OMIM.

3. Ejemplo de preparación

Preparación del ácido di-(2-propilheptil)ditiofosfórico

25 Se suspendieron 0,2 mol de pentasulfuro de difósforo (44 g) en 300 ml de tolueno y se calentaron hasta 75 °C. Entonces se añadieron gota a gota durante el espacio de tiempo de 1 h 0,8 mol de 2-propilheptanol (127 g) con desprendimiento de gases. La mezcla de reacción se agitó aún durante otras 2 horas a 75 °C. Se obtuvo una disolución transparente. La conversión ascendió a >95 % (determinada por medio de titulación ácido-base).

ES 2 500 949 T3

Ensayos técnicos de aplicación:

Capacidad portadora de carga (*load carrying capacity*)

La capacidad portadora de carga se determinó de manera análoga a la norma ASTM D 5706 (ensayo escalonado).

5 En el aparato de ensayo de vibración-rozamiento-desgaste, de forma abreviada aparato de ensayo SRV (Optimol Instruments, Múnich) se proporciona la composición que va a someterse a prueba en un disco y se coloca presionando una esfera con una carga definida creciente, sirviendo la composición como lubricante entre la placa y la esfera. La carga se eleva gradualmente hasta que se sobrepasa un coeficiente de rozamiento de 0,25.

10 Condiciones: longitud de trayectoria 1 mm, frecuencia 50 hercios, temperatura: temperatura ambiente, esfera-disco geometría de probeta, carga de prueba : tiempo de entrada: 50 N-30 s, después ascendiendo en etapas de 100 N hasta que el coeficiente de rozamiento sea >0,25.

Las mediciones se interrumpen automáticamente tan pronto como pueda detectarse que el coeficiente de rozamiento comienza a saltar a un valor alto, es decir con deterioro incipiente del disco o la esfera debido a la falta de acción de la composición como lubricante. La carga colocada durante la interrupción (en unidad de fuerza por superficie, N/mm²) se denomina carga útil; cuanto más alta sea la carga útil, mejor es la acción lubricante.

15 Comportamiento de oxidación

20 Para el determinación del comportamiento de oxidación se realizó una medición por DSC en aire. La composición se introdujo en un recipiente de vidrio y la temperatura se elevó desde 30 °C hasta 410 °C y se determinó la cantidad de calor que se libera mediante oxidación (reacción exotérmica). Cuanto más alta sea la cantidad de calor, más intensiva es la oxidación. Cuanto más baja sea la cantidad de calor medida de la oxidación, mejor es el comportamiento de oxidación.

Como aceite lubricante (aceite base) se usaron productos habituales en el mercado, tales como DITA, Palatinol 10P, Synative ES TMTC.

Para la comparación se usó como aditivo la sal de cinc habitual en el mercado (di-2-etilhexilditiofosfato)₂ de cinc (=Zn[2EHDTP]₂); debido a la divalencia del cinc, las sales de cinc contienen dos aniones ditiofosfato.

25 Capacidad portadora de carga

		Carga útil N/mm ²	Aditivo [% en peso]	Aditivo
DITA (adipato de diisotridecilo)	100 %	1130		
DITA	99,50 %	2000	0,50 %	EMIM 2EHDTP
DITA	98,26 %	2080	1,74 %	OMIM 2EHDTP
DITA	98,10 %	2320	1,90 %	EMIM 2EHDTP
DITA	98,92 %	1300	1,08 %	Zn[2EHDTP] ₂
OTROS ACEITES BASE Palatinol 10P (BASF)	100 %	1140		
Synative ES TMTC (Cognis)				
Éster C8-C10 de trimetilolpropano	100 %	1190		

Comportamiento de oxidación

(DSC)

		Desarrollo de calor mediante oxidación [mJ]	Aditivo [% en peso]	Aditivo
DITA	100 %	4166		
DITA	99,50 %	2531	0,50 %	EMIM 2EHDTP
DITA	98,26 %	1208	1,74 %	OMIM 2EHDTP
DITA	98,10 %	101	1,90 %	EMIM 2EHDTP
DITA	98,92 %	1870	1,08 %	Zn [(2EHDTP)] ₂

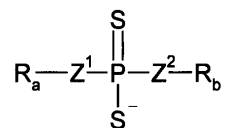
ES 2 500 949 T3

Sistema combinado : sinergia con arilfosfatos, terc-butilado.

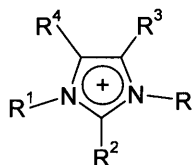
		Carga útil [N/mm ²]	Desarrollo de calor mediante oxidación [mJ]
DITA	98,03 %		
Arilfosfato A	1,02 %	2646	1204
EMIM 2EHDTP	0,95 %		
DITA	97,98 %		
Arilfosfato A	1,01 %	2504	249
OMIM 2EHDTP	1,01 %		
LÍQUIDOS IÓNICOS			
EMIM 2EHDTP	100 %	1108	
OMIM 2EHDTP	100 %	1400	

REIVINDICACIONES

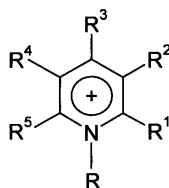
1. Sales del anión del ácido di-, tri- o tetratofosfórico de acuerdo con la fórmula I



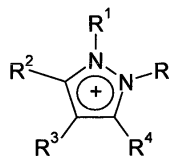
5 en la que Z¹ y Z² independientemente entre sí representan un átomo de oxígeno o un átomo de azufre y R_a y R_b independientemente entre sí representan un grupo orgánico con 1 a 20 átomos de C, y un catión seleccionado de un catión imidazolio de fórmula II



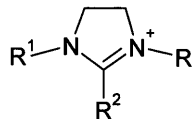
10 en la que R y R¹ independientemente entre sí representan un grupo alquilo C1 a C12 y R² a R⁴ independientemente entre sí representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C1 a C12, un catión piridinio de fórmula III



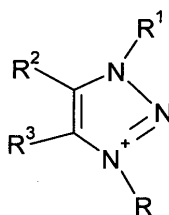
15 en la que R representa un grupo alquilo C1 a C12 y R¹ a R⁵ independientemente entre sí representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C1 a C12 un catión pirazolio de fórmula IV



en la que R y R¹ independientemente entre sí representan un grupo alquilo C1 a C12 y R² a R⁴ independientemente entre sí representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C1 a C12, un catión imidazolinio de fórmula V



20 en la que uno de los restos R o R¹ representa un átomo de hidrógeno y el otro resto R o R¹ representa un grupo alquilo C1 a C8 o grupo hidroxialquilo C1 a C8 y R² representa un grupo alquilo C1 a C20 o un grupo alquileno C2 a C20 o un catión triazolio de fórmula VI



25

en la que R y R¹ representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C1 a C12 y los restos R² y R³ independientemente entre sí representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de C o R² y R³ forman juntos un anillo de benceno cuyos átomos de carbono pueden estar sustituidos eventualmente con grupos alquilo C1 a C4.

- 5 2. Sales de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas porque** en caso de Z¹ y Z² en la fórmula I se trata de un átomo de oxígeno.
3. Sales de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizadas porque** en caso de R_a y R_b en la fórmula I independientemente entre sí se trata de un grupo alquilo C1 a C20.
- 10 4. Sales de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas porque** la suma de los átomos de carbono en los restos R_a y R_b asciende a de 12 a 40.
5. Sales de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizadas porque** uno de los restos R_a o R_b o los dos restos R_a o R_b representan un grupo 2-propilheptilo.
- 15 6. Procedimiento para la preparación de sales de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la sal de alquilcarbonato del catión se hace reaccionar con el correspondiente ácido di-, tri- o tetrafosfórico.
7. Uso de las sales de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5 o de composiciones que contienen una sal de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 como o en lubricantes.
8. Uso de las sales de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 o de composiciones que contienen una sal de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 como o en líquidos hidráulicos, líquidos amortiguadores o medios de transmisión de fuerza.
- 20 9. Lubricantes que contienen una sal de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5.
10. Lubricantes que contienen del 0,1 % al 20 % en peso de las sales de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6.
- 25 11. Lubricantes de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, **caracterizados porque** se trata de lubricantes (aceites lubricantes) líquidos a temperatura ambiente que están compuestos en más del 50 % en peso por al menos un aceite animal, aceites vegetales, aceites minerales o aceite sintético o sus mezclas.
12. Líquidos hidráulicos, líquidos amortiguadores o medios de transmisión de fuerza que contienen una sal de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5.
- 30 13. Composiciones que contienen una sal de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 y están compuestas en total en al menos el 20 % en peso por líquidos iónicos.
14. Composiciones que contienen una sal de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 y están compuestas en total en al menos el 50 % en peso por líquidos iónicos.
15. Uso de composiciones de acuerdo con la reivindicación 13 o 14 como lubricante, líquido hidráulico, líquido amortiguador o medio de transmisión de fuerza.