

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 673 489**

51 Int. Cl.:

C07F 11/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.10.2012 PCT/US2012/059915**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.05.2013 WO13077948**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.10.2012 E 12851948 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 2782921**

54 Título: **Complejos orgánicos de tungsteno**

30 Prioridad:

23.11.2011 US 201161563204 P
06.03.2012 US 201213412834

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
22.06.2018

73 Titular/es:

VANDERBILT CHEMICALS, LLC (100.0%)
30 Winfield Street
Norwalk CT 06855, US

72 Inventor/es:

BOUDREAU, SR., DAVID

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 673 489 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

Complejos orgánicos de tungsteno.

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a composiciones lubricantes que imparten propiedades mejoradas antidesgaste, antioxidantes y para la corrosión. Estas composiciones contienen un complejo orgánico de tungsteno, que se define como el producto de reacción de un derivado de ácido graso de un alcohol y una sal de tungsteno.

Antecedentes de la invención

- 10 Durante décadas, a las composiciones lubricantes se les han añadido dialquilditiofosfatos de zinc (ZDDP, por sus siglas en inglés) debido a su bajo coste y a su capacidad de actuar como un aditivo multifuncional, pues poseen propiedades antidesgaste y antioxidantes. Pese al enorme beneficio de estos materiales, es bien conocido que el azufre y el fósforo de estos compuestos se volatilizan y pasan a través de los sistemas de escape de los motores de combustión interna donde inevitablemente contaminan los conversores catalíticos.

- 15 Un método para minimizar la cantidad de azufre y fósforo que llega al conversor catalítico consiste en reducir la cantidad de ZDDP presente en la composición lubricante. Al hacerlo, es necesario incrementar la cantidad de otros aditivos para compensar la funcionalidad antioxidante y antidesgaste perdida por la reducción o eliminación de los ZDDP.

- 20 Existen múltiples ejemplos en la bibliografía de patentes donde las concentraciones de ZDDP se reducen o bien, se eliminan. En estos ejemplos, la frase "de bajo nivel de fósforo" se usa con frecuencia, pero como se trata de una frase relativa, puede incluir niveles de fósforo tan altos como de 1000 ppm de P. Por lo tanto, en el siguiente debate es necesario definir una composición "de bajo nivel de fósforo" como cualquier composición lubricante que contenga un nivel de fósforo inferior a 600 ppm de P. Este es un requisito de las normas mínimas de rendimiento, según se establece respecto de un aceite para un motor de un automóvil de pasajeros ILSAC GF-4. Las frases "cero contenido de fósforo", "sin fósforo" o "libre de fósforo" se definen en la presente memoria como concentraciones de fósforo inferiores o iguales a 10 ppm de P.

- 25 A los efectos de este análisis, una composición "de bajo nivel de azufre" se define como cualquier composición lubricante cuyo contenido de azufre sea inferior a 500 ppm de S. Esto se define como el contenido mínimo de azufre requerido de un aceite para motor ILSAC GF-4 de grado SAE 0W o SAE 5W.

- 30 Las formulaciones lubricantes con cero contenido de fósforo que mantienen un nivel aceptable de desgaste se han demostrado a través de la adición de una mezcla compleja de aditivos antidesgaste libres de fósforo, reductores de fricción sin ceniza, aditivos para presiones extremas, antioxidantes, detergentes y modificadores poliméricos de la viscosidad y mejoradores del flujo, según se ejemplifica en los documentos de patente de EE. UU. nros. 5.346.635 y 5.439.605. Estos ejemplos no son formulaciones de bajo nivel de azufre, según se ha definido anteriormente.

- 35 Las formulaciones lubricantes de bajo nivel de fósforo o cero contenido de fósforo que tienen un desgaste aceptable se han demostrado mediante la adición de detergentes, tal como se ejemplifica en los documentos de patente de EE. UU. nros. 6.159.911, 6.784.143 y en el documento de solicitud de patente de EE. UU. nro. 2007/0049507. Estos ejemplos no son formulaciones de bajo nivel de azufre, según se ha definido anteriormente.

- 40 Las formulaciones lubricantes de bajo nivel fósforo que tienen un desgaste aceptable se han demostrado mediante la adición de un compuesto de ditiocarbamato de organomolibdeno, tal como se ejemplifica los documentos de patente de EE. UU. nros. 6.500.786 y 6.852.679. Estas no son formulaciones de bajo nivel de azufre, según se ha definido anteriormente.

- Las formulaciones lubricantes de bajo nivel fósforo que tienen un desgaste aceptable se han demostrado mediante la adición de compuestos sin ceniza, tales como las olefinas sulfurizadas (documentos de patente de EE. UU. nros. 4.330.420, y 6.884.855) y ditiocarbamatos (patentes de EE. UU. nros. 4.758.362, 6.852.680 y 7.160.845). Estas no son formulaciones de bajo nivel de azufre, según se ha definido anteriormente.

- 45 Las formulaciones lubricantes de bajo nivel de fósforo que tienen un desgaste aceptable se han demostrado usando dispersantes de succinimida boratados, como se ejemplifica mediante los documentos de patente de EE. UU. nros. 7.122.508. Estas no son formulaciones de bajo nivel de azufre, según se ha definido anteriormente.

- 50 En el documento de patente de EE. UU. nro. 6.588.393 se describen una composición lubricante con cero contenido de fósforo y de bajo nivel de azufre y un método de uso, donde a un motor en marcha se le añade una corriente continuamente fresca de lubricante, y la cantidad equivalente de aceite usado se elimina y combina con la corriente de combustible. Este es un sistema único diseñado para reducir las emisiones de NOx. No se toman en cuenta propiedades tales como el desgaste y la fricción.

Se ha descubierto ahora que puede emplearse un complejo orgánico de tungsteno libre de fósforo y azufre en una composición lubricante que no contenga fósforo ni azufre. El organotungstato provee excelentes propiedades

antidesgaste y limita la oxidación y la corrosión. El organotungstato también ha demostrado ser eficaz en composiciones lubricantes en las que sí están presentes el fósforo y el azufre.

La bibliografía de patentes contiene varios ejemplos de tungsteno que se están usando en composiciones lubricantes. Por ejemplo, es conocido el uso de sales de tungstato de amonio, también denominadas sales de oxitungstato, en medios acuosos. En particular, los documentos de patente de EE. UU. nros. 4.626.367 y 4.816.303, y el documento de patente europea número 2.044.186 describen el modo en que pueden emplearse simples sales de tungsteno alcalinotérreo como inhibidores acuosos de la corrosión. También se han usado sales de tungstato como antioxidantes en sistemas acuosos de galvanoplastia con estaño, según se describe en los documentos de patente de EE. UU. nros. 5.378.347 y 7.151.049.

También se han empleado sales de tungstenos en composiciones lubricantes con base no acuosa. Las sales inorgánicas simples de tungsteno pueden emplearse en composiciones de grasas y aceites, para utilizarlas como inhibidores de la corrosión, tal como se ejemplifica los documentos de patente de EE. UU. nros. 6.010.984, 6.010.985, 6.017.857, 6.316.392, 6.331.509, 6.534.450, 6.632.781, 6.737.387, 6.858.160 y 7.265.080.

Las sales de tungstato solubles para aceites y grasas se han preparado, más comúnmente, mediante la incorporación de cationes de alquilamonio, tal como se ejemplifica en los documentos de patentes de EE. UU. nros. 4.298.485, 7.335.625, 7.858.565, 7.879.777 y 7.820.602, que describen composiciones lubricantes que contienen polioxotungstatos de alquilamonio como agentes antioxidantes. Además, los documentos de patente de EE. UU. nros. 3.290.245 y 4.298.485 describen el uso de una sal de alquilamonio-polioxotungstato soluble en aceite, como un detergente y dispersante de lodo frío y como un reductor de la fricción cuando se combina con una fuente de azufre (es decir ZDDP).

La patente de EE. UU. nro. 2.795.549 describe el uso potencial de sales amónicas de 4-t-butil-catecol-vanadato y tungstato solubles en aceite, como inhibidores de la corrosión por cobre y plomo. En las composiciones lubricantes también pueden emplearse sales más complejas de tungsteno, tales como las sales de policarboxilato de los documentos de patente de EE. UU. nros. 5.321.146, 5.641.472 y 5.629.435. Los complejos de tungsteno empleados en la composición lubricante de esta invención no son sales de tungstato y, por consiguiente, no son análogas a las sales de tungstato.

En la bibliografía de patentes, hay varias referencias a otros compuestos organotungsteno que se están usando en composiciones lubricantes, que no son sales de tungstato. Por ejemplo, los carboxilatos de tungsteno, tales como los reivindicados pero no revelados en el documento de patente de EE. UU. nro. 4.824.611, podrían emplearse en sistemas lubricantes no acuosos. El documento de patente de EE. UU. nro. 3.234.129 describe una composición lubricante que contiene ya sea un tricarbonilo de diaren-tungsteno, aren-tungsteno o un diclorotetranafitiloxitungsteno solubles en aceite, que son eficaces en un aditivo antidesgaste, pero solo cuando se combinan con ZDDP. El documento de patente de EE. UU. nro. 6.211.123 describe el uso de un tiotungstato trinuclear soluble en aceite para conferir propiedades antidesgaste, antioxidantes y de control de la fricción en una composición lubricante. Los documentos de patente de EE. UU. nros. 4.529.526 y 4.171.558 reivindican una composición lubricante que contiene un dialquilditiofosfato de zinc, molibdeno o tungsteno como agentes antidesgaste, pero solo revelan al zinc y molibdeno. Los documentos de patente de EE. UU. nros. 3.068.259 y 3.193.500 describen un lubricante para presiones extremas que contienen un dialquilditiofosfato de tungsteno, que debe prepararse a través del pentacloruro de tungsteno.

También son conocidos los ditiocarbamatos de tungsteno y su uso en composiciones lubricantes. El documento de patente de EE. UU. nro. 4.846.983 declara la síntesis de un ditiocarbamato de tungsteno a partir de WO₃, pero no contiene datos que confirmen que se forme un complejo, ni tampoco da ejemplos de una composición lubricante que contenga el complejo orgánico de tungsteno según una realización de la presente invención. Otras preparaciones de ditiocarbamatos de tungsteno, tales como los que se encuentran en los documentos de patente de EE. UU. nros. 5.308.519 y 6.211.123 y en la solicitud de patente internacional WO2004/043910, revelan la síntesis de diversos tungstatos, ya sea mediante el uso de costosos materiales de partida y reactivos o mediante la producción de ditiocarbamatos de tungsteno, en rendimientos que no son viables a escala comercial. Los complejos orgánicos de tungsteno y su preparación se describen en la publicación internacional WO 2008/116099 A1. Inesperadamente, se ha descubierto ahora que un complejo orgánico de tungsteno libre de fósforo y azufre según realizaciones de la presente invención imparte propiedades antidesgaste, antioxidantes y para la corrosión a una composición lubricante. Estas características se mantienen incluso en composiciones lubricantes que contienen niveles reducidos de fósforo y azufre.

Compendio de la invención

Una realización de la presente invención se refiere a un complejo orgánico de tungsteno, preparado haciendo reaccionar una sal de tungsteno y un derivado de ácido graso de un alcohol, en el que la sal de tungsteno es el producto de reacción de un tungsteno fuertemente ácido y una base de nitrógeno. El alcohol puede ser ya sea un monoglicérido, un diglicérido y/o una amida grasa, y el derivado graso resultante debe tener al menos un grupo hidroxilo libre. La presente invención también se refiere a composiciones lubricantes que tienen propiedades mejoradas antidesgaste, anticorrosión y antioxidantes, en donde las composiciones lubricantes contienen dicho

complejo orgánico de tungsteno. En un aspecto de esta invención, un complejo orgánico de tungsteno libre de fósforo y azufre está contenido en una composición lubricante e imparte un mejor rendimiento antidesgaste en la composición para la lubricación, aun cuando dicha composición contenga bajos niveles de fósforo o nada y bajos niveles de azufre o nada.

5 En otro aspecto de esta invención, un complejo orgánico de tungsteno libre de fósforo y azufre está contenido en una composición lubricante junto con un dialquilditiofosfato de zinc (ZDDP). La combinación del complejo orgánico de tungsteno con ZDDP es sinérgica, o cual provee una actividad antidesgaste significativamente mayor que cualquiera de los componentes cuando se usan por separado en los lubricantes.

10 En otro aspecto más de esta invención, un complejo orgánico de tungsteno libre de fósforo y azufre está contenido en una composición lubricante junto con un antioxidante de base amínica, tales como un difenilamina alquilada. La combinación del complejo orgánico de tungsteno con el antioxidante es sinérgica, y provee una actividad antioxidante significativamente mayor que cualquiera de los componentes cuando se usan por separado en los lubricantes.

15 La presente invención se refiere, asimismo, a un complejo orgánico de tungsteno libre de fósforo y azufre que está contenido en una composición lubricante y que, en consecuencia, aumenta la resistencia a la corrosión de la composición para la lubricación. Una composición lubricante puede contener, además del complejo orgánico de tungsteno, lo siguiente: una difenilamina alquilada, una diarilamina secundaria y/o una difenilamina N-alquilada, en un porcentaje en masa aproximado variable de 0,1 a 4,0; un dialquilditiofosfato de metal, con preferencia, un
20 dialquilditiofosfato de zinc, en una cantidad aproximada de 0,05 a 5,0 por ciento en masa, con preferencia, 0,1 a 1,0 por ciento en masa.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a una composición lubricante que contiene un componente mayoritario constituido por una base lubricante y un componente minoritario constituido por un complejo orgánico de tungsteno, con preferencia en una concentración que provee alrededor de 10 a 3000 ppm de W, con mayor preferencia, alrededor
25 de 10 a 1000 ppm de W y, por excelencia, alrededor de 100 a 1000 ppm de W. Las bases lubricantes a utilizar en la presente invención incluyen aceites básicos para aceites lubricantes, que están compuestos por aceites minerales, aceites sintéticos o mezclas de los mismos, y grasas básicas en las que está incluido un espesante como compuesto en cualquiera de los aceites básicos. Los aceites minerales pueden ser parafínicos o nafténicos. Los
30 aceites parafínicos pueden ser aceites básicos refinados de disolventes del grupo I, aceites básicos hidrocrackeados del grupo II y aceites básicos hidrocrackeados con un alto índice de viscosidad del grupo III. Los aceites sintéticos pueden consistir en aceites sintéticos del tipo polialfaolefina (PAO) del grupo IV y del grupo V, los cuales incluyen diésteres, poliál-ésteres, polialquilenglicoles, alquilbencenos, ésteres orgánicos de ácidos fosfóricos y polisiloxanos.

El complejo orgánico de tungsteno de la presente invención es el producto de reacción de lo siguiente:

35 (1) un derivado de ácido graso de un alcohol, en donde el derivado de ácido graso contiene al menos un grupo hidroxilo libre y

(2) un intermedio de sal de tungsteno, a un pH variable desde ≥ 5 hasta $\leq 8,5$, en el que el intermedio de sal de tungsteno es el producto de reacción de un precursor de tungsteno fuertemente ácido a $\text{pH} \leq 2,5$ y una base de nitrógeno.

40 En particular, el derivado de ácido graso es un monoglicérido, diglicérido y/o una amida grasa. La amida grasa, a su vez, es el producto de reacción de un ácido graso, monoglicérido, diglicérido, o triglicérido con un etanolamina. Los métodos para la preparación de los organomolibdatos análogos se describen en los documentos de patente de EE. UU. nros. 4.889.647, 5.137.647, 5.412.130 y 7.205.423.

45 Los autores de la invención han descubierto con asombro que los complejos de organotungstato de la presente invención no pueden formarse siguiendo los métodos descritos usados para preparar los complejos análogos de molibdeno. En cambio, el complejo de organotungstato de la presente invención solo se puede formar controlando minuciosamente el pH durante dos etapas cruciales del procesamiento. En particular, el intermedio de tungstato de amonio debe tener un pH variable entre ≥ 5 y $\leq 8,5$. Asimismo, para formar el complejo de organotungstato de la invención, el intermedio de tungstato de amonio, a su vez, solo se puede formar usando un precursor de tungsteno ácido que tiene un pH de $\leq 2,5$.

50 El precursor de tungsteno ácido a $\text{pH} \leq 2,5$ puede obtenerse por diversos métodos. Un método consiste en la combinación de una fuente de tungsteno y agua, en el que la combinación produce de un modo inherente una solución o suspensión acuosa a $\text{pH} \leq 2,5$. Los ejemplos no limitativos de fuentes de tungsteno capaces de producir soluciones o suspensiones acuosas a $\text{pH} \leq 2,5$ son óxidos de tungsteno tales como óxido de tungsteno, ácido wolfrámico, haluros de tungsteno, tales como WCl_6 , WOCl_4 , WF_6 , y alcóxidos de tungsteno tales, como isopropóxido
55 de tungsteno y dicloro triethóxido de tungsteno.

El precursor de tungsteno ácido a $\text{pH} \leq 2,5$ también se puede obtener mediante una combinación de una fuente de

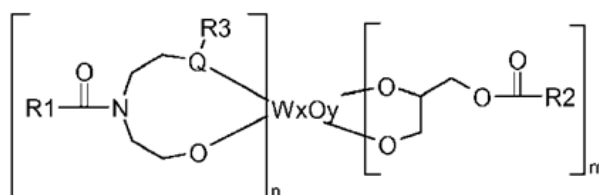
tungsteno y agua, en donde la combinación produce una solución o suspensión acuosa a $\text{pH} > 2,5$. Los ejemplos no limitativos de fuentes de tungsteno que producen una solución o suspensión acuosa a $\text{pH} > 2,5$ son ortotungstatos, metatungstatos, paratungstatos, sales del grupo I de ortotungstatos, metatungstatos y paratungstatos, sales del grupo II de ortotungstatos, metatungstatos y paratungstatos y las sales basadas en amoníaco de ortotungstatos, metatungstatos y paratungstatos. Para obtener el precursor de tungsteno ácido a $\text{pH} \leq 2,5$ a partir de estas fuentes de tungsteno, el pH de la solución o suspensión se regula, por métodos comunes, a un $\text{pH} \geq 7$, con preferencia, a un $\text{pH} \geq 8,5$. La solución o suspensión acuosa luego se acidifica a $\text{pH} \leq 2,5$ usando un ácido fuerte para obtener el precursor de tungsteno ácido a $\text{pH} \leq 2,5$. Los ejemplos no limitativos de ácidos fuertes útiles, definidos como los que están completamente ionizados en agua en una solución de 1 molar o menos para conferir uno o más protones por molécula ácida, incluyen ácido yodhídrico, ácido bromhídrico, ácido perclórico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico y ácido toluensulfónico.

El intermedio de sal de tungstato de amonio usado en el proceso de la presente invención puede prepararse ajustando el precursor de tungsteno ácido de $\text{pH} \leq 2,5$, para alcanzar un pH de ≥ 5 a $\leq 8,5$, con una base de nitrógeno en una relación molar de 1:0,5 a 1:2, con preferencia, con una relación molar de 1:1. Con preferencia, la base de nitrógeno es una amina básica. Con mayor preferencia, la base de nitrógeno es una amina de alquilo, tales como, etanolamina que contenga al menos un grupo amina y al menos un grupo hidroxilo.

El intermedio de sal de tungstato de amonio se hace reaccionar luego con un derivado de ácido graso que contenga al menos un grupo hidroxilo libre, tales como una etanolamida o un glicérido, luego de lo cual el agua y el exceso de amina se expulsan de la reacción. Los complejos resultantes de organotungstato poseen características de rendimiento distintivamente diferentes de las que exhiben los complejos de organotungstato formados por otros medios.

En casos específicos, cuando el derivado de ácido graso contiene tanto un grupo hidroxilo libre como una base de nitrógeno —es decir, una amina primaria, secundaria o terciaria— el complejo de organotungstato puede formarse directamente a partir de una reacción de dicho derivado de ácido graso y del precursor de tungsteno ácido. En particular, el intermedio de sal de tungstato de amonio puede formarse *in situ*, como una sal de tungstato de amonio del derivado de ácido graso, en el que la base de nitrógeno del derivado de ácido graso también sirve como la base de nitrógeno para la reacción con el precursor de tungsteno ácido, eliminando de este modo la necesidad de una etapa separada. Debido a la composición compleja del producto, no se puede asignar una estructura química específica al complejo orgánico de tungsteno. Con fines ilustrativos, a continuación se presenta un posible componente en la composición del complejo orgánico de tungsteno de esta invención en la fórmula I. Esta ilustración se presenta como una ayuda y no pretende limitar la composición del material.

Fórmula I



R1 y R2 pueden representar el mismo residuo de aceite graso u otro diferente. Los aceites grasos preferidos son ésteres glicéricos de ácidos grasos mayores, que contengan al menos 12 átomos de carbono y pueden contener 22 átomos de carbono y más. Tales ésteres son los que se conocen comúnmente como aceites vegetales y animales. Los aceites vegetales particularmente útiles son los aceites derivados de coco, maíz, semillas de algodón, semillas de lino, maní, palma, porotos de soja, colza y semillas de girasol. De un modo similar, los aceites grasos de origen animal que se pueden usar son aquellos tales como el sebo.

R3 puede ser hidrógeno, radicales alquilo de cadena recta o ramificada C1 a C25, radicales alcoxi-(alquilenos C6) C1 a C12, radicales alquilo amino-(alquilenos C2 a C6) C2 a C12. Q representa nitrógeno u oxígeno. La suma de $n + m$ alcanza un valor igual o superior a 1; x es un valor comprendido entre 1 y 12 e y es un valor igual o superior a x .

Los monoglicéridos de la presente invención se describen detalladamente en los documentos de patente de EE. UU. nros. 3.121.059, 4.765.918, 4.889.647, 5.137.647, 5.412.130, 6.500.974, 6.509.303, 6.528.463, 6.645.921 y 6.914.037.

En muchos de ejemplos y específicamente en el documento de patente de EE. UU. nro. 4.889.647, el monoglicérido se prepara como un coproducto de la reacción de una amina secundaria con un aceite graso; donde el otro producto mayoritario es una alquilamida grasa. Otros productos de reacción adicionales consisten, aunque no taxativamente, en diglicéridos y glicerol.

Ciertas amidas grasas, que son las alcoholamidas usadas en la presente invención, se describen en detalle en los documentos de patente de EE. UU. nros. 3.405.064, 4.765.918, 4.889.647, 5.137.647, 5.412.130, 6.057.283,

6.103.674, 6.509.303, 6.528.463, 6.645.921, 6.914.037.

Los ejemplos específicos de hidroxiaminas útiles para producir las alcoholamidas de la presente invención son: 2-(2-hidroxi-etilamino)-etanol, 2-[(2-aminoetil)amino]etanol, 2-[(2-[(2-hidroxi-etil)amino]etil)amino]etanol, 2-[(2-(metilamino)etil)amino]etanol, 2-[(2-[(2-dietilamino)etil]amino]etanol, 2-(propilamino)etanol, 2-[(3-aminopropil)amino]etanol, 2-[(2-amino-1,1-dimetiletíl)amino]etanol, 2-(butilamino)etanol, 2-(pentilamino)etanol, 2-[(2-metilbutil)amino]etanol, 2-(isopentilamino)etanol, 2-[(2-amino-2-metilpropil)amino]etanol, 3-[(2-hidroxi-etil)amino]-1-propanol, 2-[(1-metiloctil)amino]etanol, 2-(octadecilamino)etanol, 2-(ciclohexilamino)etanol, 1-[(2-hidroxi-etil)amino]-2-propanol, Bis(2-hidroxi-propil)amina, 1-(isopropilamino)-2-metil-2-propanol, N-Metil-D-glucamina, Diisopropanolamina, N-Bencil-etanolamina, 2-[(2-amino-2-metilpropil)amino]-2-metil-1-propanol, 3-(metilamino)-1,2-propandiol, 1-[(2-aminoetil)amino]-2-propanol, 2-[(3-[(2-hidroxi-1,1-bis(hidroximetil)etil)amino]propil)amino]-2-(hidroximetil)-1,3-propandiol, 2-(octadecilamino)etanol, 2-(isopropilamino)-1-butanol, 1-(undecilamino)-2-propanol, 2-[(2-[(1-(hidroximetil)-2-metilpropil]amino)etil]amino)-3-metil-1-butanol, di-hidrocloreto de 2-[(2-[(1-(hidroximetil)propil)amino]etil)amino]-1-butanol, (2R)-2-[(2-[(1R)-1-(hidroximetil)propil]amino)etil]amino]-1-butanol, 1-(ciclohexilamino)-2-propanol, hidrocloreto de 2-[(1-adamantilmetil)amino]etanol, 1-desoxi-1-(metilamino)-glucitol, 1-desoxi-1-(metilamino)-galactitol, 2-pirrolidinilmetanol, 2-(bencilamino)etanol, 1-desoxi-1-(etilamino)-glucitol, 3-pirrolidinol, 2-piperidinilmetanol, 1-desoxi-1-(octilamino)-glucitol, 1-desoxi-1-(dodecilamino)-glucitol, 2-(bencilamino)-1-propanol.

El tungstato usado para la preparación del complejo orgánico de tungsteno de la presente invención es un intermedio de sal de tungstato de amonio, que es el producto de reacción de un precursor de tungsteno ácido a $\text{pH} \leq 2,5$ y una base de nitrógeno, con lo que se obtiene un compuesto de la fórmula general:

Fórmula II



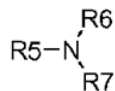
El intermedio de sal de tungstato de amonio de la fórmula II puede representarse como una composición única, en la que x es un valor finito, de 1 a 12. Por otro lado, x puede representar una distribución de valores comprendidos en el intervalo de 1 a 12. En consecuencia, los valores de y y de z variarán dependiendo del valor de x, y fluctuarán de 1 a 20, con preferencia, de 1 a 5, y z fluctuará entre 0 y 20, siendo $z \leq y$. La preparación de tales compuestos se describe en detalle en la bibliografía, según lo ejemplifican Krause y colaboradores, Journal of the American Chemical Society, 47, pp.1689-1694 (1925); Freedman, Journal of the American Chemical Society, 81, pp.3834-3839 (1959); Keperl, "Isopolytungstates", Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 4, Intersciences Press, New York (1962) p.199; Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 3, Bailar y colaboradores eds., Pergamon Press Ltd., Oxford (1973) pp.763-769; Filowitz y colaboradores Inorganic Chemistry, 18, pp.93-103 (1979); Errington y colaboradores, Journal of the Chemical Society: Chemical Communications, pp.649-651 (1993). También se describen preparaciones en los documentos de patentes de EE. UU. nros. 3.290.245, 4.278.642, 4.279.870, 4.298.485, 7.335.625, 7.820.602, publicación de EE. UU. nro. 2008-0194440 A1 y las solicitudes internacionales de patente con los números WO2004/094574 y WO2007/009022.

El precursor de tungsteno usado para preparar las sales de tungstato de amonio intermedias de la fórmula II es un óxido de tungsteno hidratado que tiene un $\text{pH} \leq 2,5$. Las fuentes de tungsteno que se pueden usar mientras se prepara el precursor de tungsteno de la presente invención incluyen compuestos de tungsteno en el estado de oxidación +4, +5 o +6. Los ejemplos de estos incluyen, aunque no de manera taxativa, los óxidos de tungsteno de WO_2 y WO_3 , ácido wolfrámico (H_2WO_4) y sales metálicas de los mismos, tales como Li_2WO_4 , $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, K_2WO_4 , Cs_2WO_4 , MgWO_4 , CaWO_4 , SrWO_4 , BaWO_4 , BaCaWO_6 , MnWO_4 , CoWO_4 , CuWO_4 , Ag_2WO_4 , ZnWO_4 , CdWO_4 , PbWO_4 , y $\text{Bi}_2(\text{WO}_4)_3$, tungstatos de amonio, tales como $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$, $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, haluros de tungsteno, tales como WCl_4 , WCl_6 , WF_6 , y WO_2Cl_2 , y organotungstatos, tales como $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$, $\text{WCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ y $\text{W}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_6$. Un experto en la técnica habría de entender que las fuentes de tungsteno que no producen inherentemente una solución o suspensión acuosa a $\text{pH} \leq 2,5$ se pueden convertir en tales por métodos conocidos.

Quizá el único factor limitante en la fuente de tungsteno usada es el coste y la disponibilidad. Por consiguiente, a la luz de esto, los tungstatos preferidos que pueden usarse como una fuente de tungsteno en la preparación del precursor de tungsteno de la presente invención son tungstato de sodio, metatungstato de sodio, politungstato de sodio, metatungstato de amonio, paratungstato de amonio, ácido wolfrámico, óxido de tungsteno(VI), tungstato de calcio e hidratos de los mismos.

Las bases de nitrógeno usadas en la preparación del intermedio de sal de tungstato de amonio de la presente invención incluyen las monoaminas de la fórmula general:

Fórmula III

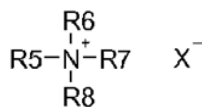


en la que R5, R6 y R7 son hidrógeno; es decir amoníaco. La monoamina también puede ser una amina primaria, en la que R5 y R6 son hidrógeno, y R7 representa alquilo lineal, ramificado, saturado o no saturado de 1 a 40 átomos de carbono que de un modo opcional pueden contener al menos un resto de éter, cicloalquilo de 5 a 40 átomos de carbono, arilo de 6 a 40 átomos de carbono o aralquilo de 7 a 9 átomos de carbono, donde el aralquilo está sustituido además por alquilo de 1 to 36 átomos de carbono. Los ejemplos de aminas primarias de utilidad para la presente invención son metilamina, isopropilamina, 2-aminoetanol, 3-isopropoxipropilamina, 2-etilhexiloxipropilamina, Armeen® C (comercializado por Akzo Nobel), Primene™ JM-T y Primene™ 81-R (comercializado por Rohm & Hass).

- 5 La monoamina también puede ser una amina secundaria, en la que R5 es hidrógeno y R6 y R7 representan independientemente alquilo lineal, ramificado, saturado o no saturado de 1 a 40 átomos de carbono que de un modo opcional puede contener al menos un resto de éter, cicloalquilo de 5 a 40 átomos de carbono, arilo de 6 a 40 átomos de carbono o aralquilo de 7 a 9 átomos de carbono, donde el aralquilo está sustituido, además, por alquilo de 1 a 36 átomos de carbono.
- 10 La monoamina puede ser también amina terciaria, en la que R5, R6 y R7 representan independientemente un residuo C1 a C36 que, de un modo opcional, puede contener al menos un resto de éter, un cicloalquilo de 5 a 12 átomos de carbono o aralquilo de 7 a 9 átomos de carbono, donde el aralquilo está sustituido además por alquilo de 1 a 36 átomos de carbono.

La monoamina puede ser una amina cuaternaria de la fórmula:

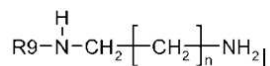
Fórmula IV



en la que R5, R6, R7 y R8, cada uno independientemente es un residuo C1 a C36 que, de un modo opcional, puede contener al menos un resto de éter, cicloalquilo de 5 a 12 átomos de carbono o aralquilo de 7 a 9 átomos de carbono, donde el aralquilo está sustituido, además, por alquilo de 1 a 36 átomos de carbono. X representa un contraión y más comúnmente puede escogerse del grupo constituido por hidróxido, sulfuro, sulfato, sulfato de hidrógeno, fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro.

Las bases de nitrógeno usadas en la preparación del intermedio de sal de tungstato de amonio de la presente invención pueden incluir una diamina de la fórmula general:

Fórmula V



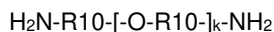
en la que n es 1 a 5 y con preferencia 1 o 2, y R9 es un grupo que contiene hidrocarburo, que contiene un mínimo aproximado de 6 átomos de carbono. R9 puede ser alifático o aromático. En una realización preferida, R9 puede estar representado por la estructura X2-O-X1-, en la que X1 es una cadena de alquilo de 2 o 3 carbonos, y X2 es un resto de alquilo que tiene 3 a 30 átomos de carbono, con mayor preferencia, un resto de alquilo que tiene 7 a 20 átomos de carbono, y donde X2 puede ser una cadena de hidrocarburos recta o ramificada, saturada o parcialmente no saturada.

Los ejemplos de algunas diaminas monosustituidas según la fórmula V que se pueden usar incluyen fenilaminopropilamina, hexilaminopropilamina, bencilaminopropilamina, octilaminopropilamina, octilaminoetilamina, dodecilaminopropilamina, dodecilaminoetilamina, hexadecilaminopropilamina, hexadecilaminoetilamina, octadecilaminopropilamina, octadecilaminoetilamina, isopropiloxipropil-1,3-diaminopropano, octiloxipropil-1,3-diaminopropano, deciloxipropil-1,3-diaminopropano, isodeciloxipropil-1,3-diaminopropano, dodeciloxipropil-1,3-diaminopropano, tetradeciloxipropil-1,3-diaminopropano, isodeciloxipropil-1,3-diaminopropano, isododeciloxipropil-

1,3-diaminopropano, isotrideciloxypropil-1,3-diaminopropano. Las diaminas monosustituidas derivadas de ácidos grasos también se pueden usar. Los ejemplos incluyen N-coco alquil-1,3-propandiamina (Duomeen® C), N-sebo alquil-1,3-propandiamina (Duomeen® T) y N-oleil-1,3-propandiamina (Duomeen® O), todas ellas obtenidas de Akzo Nobel.

- 5 Las bases de nitrógeno usadas en la preparación del intermedio de sal de tungstato de amonio de la presente invención pueden incluir una diamina de la fórmula general:

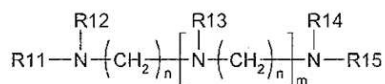
Fórmula VI



- 10 en la que k es un número entero variable de 1 a 10. R10 es un grupo que contiene hidrocarburos C1 a C6, donde lo más común es que R10 contenga de 2 a 3 carbonos. Las poliéteraminas comerciales de este tipo son las que vende Huntsman Chemical, con la marca Jeffamine®.

Las bases de nitrógeno usadas en la preparación del intermedio de sal de tungstato de amonio de la presente invención pueden incluir una poliamina de la fórmula general:

Fórmula VII



- 15 en la que R11 a R15 pueden ser iguales o diferentes y cada uno puede ser hidrógeno, radicales alquilo de cadena recta o ramificada C1 a C25, radicales alcoxi-(alquileo C6) C1 a C12, radicales alquilamino-(alquileo C2 a C6) C2 to C12; donde cada n puede ser igual o diferente, variable entre 2 y 6 y, con preferencia, variable entre 2 y 3 y m es un número de 0 a 10. Los ejemplos de tales compuestos según la fórmula VII en la que m = 0 son tetrabutoxi-etandiamina, tetrapropoxi-etandiamina, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octano, 1,4-Dimetilpiperazina, N,N,N',N'-Tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-Tetraacetiletilendiamina, 1,1,4,7,10,10-Hexametiltriethylentetramina, N,N,N',N'-Tetrakis(2-hidroxietil)etilendiamina, N,N,N',N'-Tetrakis(2-hidroxipropil)etilendiamina, ácido etilenediamintetracético y derivados de los mismos. Los ejemplos de compuestos en los que m es mayor que 0 son dietilentriamina, 4,7-Triazaciclonoanano, tris(2-aminoetil)amina, tetraetilenpentamina y pentaetilenhexamina.

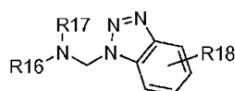
- 25 Por otro lado, los conjuntos de [R11, R12] y [R14, R15], pueden representar independientemente una estructura cíclica, en particular, una succinimida de poliisobutileno. Los ejemplos de tales poliaminas son OLOA® 11000, OLOA® 11001, OLOA® 11002, (comercializadas por Chevron-Oronite), HiTEC® 644 y HiTEC® 646 (Afton Chemical).

- 30 Otra clase de poliaminas aplicables a la presente invención son los mejoradores con un índice de viscosidad (VI) injertados con dispersante de poliamina. La bibliografía de patentes está llena de ejemplos de la preparación de tales compuestos. Un muestreo de estas patentes son los documentos de patente de EE. UU. nros. 4.089.794, 4.171.273, 4.670.173, 4.517.104, 4.632.769 y 5.512.192. La preparación típica implica preinjetar copolímeros de olefina con materiales de ácido carboxílico etilénicamente insaturados para producir un mejorador acilado VI. Los grupos acilo luego se hacen reaccionar con poliaminas, para formar amidas y succinimidas de ácido carboxílico.

- 35 Otra clase de poliaminas aplicables a la presente invención son los dispersantes básicos de Mannich. Las bases de Mannich típicas que se pueden usar en la presente invención se describen en los documentos de patente de EE. UU. nros. 3.368.972, 3.539.663, 3.649.229 y 4.157.309. Las bases de Mannich por lo general se preparan a partir de alquilfenoles que tienen grupos alquilo de 9 a 200 átomos de carbono, y aldehídos, tales como formaldehído, y compuestos de polialcenilamina, tales como trietilen-tetramina, tetraetilen-pentamina y mezclas de los mismos.

- 40 Las bases de nitrógeno usadas en la preparación del intermedio de sal de tungstato de amonio de la presente invención pueden ser un triazol de la fórmula general:

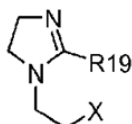
Fórmula VIII



R16 y R17 pueden ser iguales o diferentes y pueden representar hidrógeno, alquilo C1 a C20, alqueno C3 a C20, cicloalquilo C5 a C12 o arilalquilo C7 a C15. R18 es un hidrógeno o un residuo C1 a C20, con preferencia, R18 puede estar representado por un radical 4- o 5- metilo.

- 5 Las bases de nitrógeno usadas en la preparación del intermedio de sal de tungstato de amonio de la presente invención pueden ser una imidazolina de la fórmula general:

Fórmula IX



en la que X es un grupo hidroxilo o amino y R19 es un grupo alquilo o residuo de ácido graso que tiene 8 a 22 átomos de carbono.

- 10 El complejo orgánico de tungsteno de la presente invención puede utilizarse en combinación con otros aditivos típicamente hallados en un aceite lubricante, así como también con otros aditivos antidesgaste. Los aditivos típicos encontrados en los aceites lubricantes son dispersantes, detergentes, inhibidores de la corrosión/del óxido, antioxidantes, por ejemplo, antioxidantes de aminas secundarias, antioxidantes fenólicos impedidos, antioxidantes fenólicos impedidos que contienen azufre, olefinas sulfurizadas, tiadiazoles, agentes antidesgaste, por ejemplo, dialquilditiofosfatos de zinc, antiespumantes, modificadores de la fricción, agentes para dilatar juntas herméticas, desensibilizantes, mejoradores VI y depresores del punto de fluidez. Véase, por ejemplo, el documento de patente de EE. UU. nro. 5.498.809, para obtener una descripción de los aditivos de utilidad en las composiciones para aceites lubricantes.

- 20 Los ejemplos de dispersantes incluyen succinimidas de poliisobutileno, ésteres de succinato de poliisobutileno, dispersantes sin cenizas de bases de Mannich y similares. Los ejemplos de detergentes incluyen fenatos metálicos, sulfonatos metálicos, salicatos metálicos y similares. Los ejemplos de los modificadores de fricción que se pueden usar en combinación con los modificadores de fricción de la presente invención incluyen ésteres y amidas de ácido graso, compuestos de organomolibdeno, dialquiltiocarbamatos de molibdeno, dialquilditiofosfatos de molibdeno y similares. Un ejemplo de un antiespumante es el polisiloxano y similares. Un ejemplo de un inhibidor del óxido es el polioxisilano y similares. Los ejemplos de mejoradores VI incluyen copolímeros de olefinas y copolímeros de olefinas dispersantes y similares. Un ejemplo de un depresor del punto de fluidez es poli(metacrilato de metilo) y similares.

- 30 Los ejemplos de aditivos antioxidantes que se pueden usar en combinación con los aditivos de la presente invención incluyen diarilaminas alquiladas y fenilendiaminas N-alquiladas. Las diarilaminas secundarias son antioxidantes bien conocidos y no hay restricción particular sobre el tipo de diarilamina secundaria que se puede usar en la práctica de la presente invención. El tipo de antioxidante de diarilamina secundaria en un aceite lubricante provee una mezcla sinérgica de antioxidantes con el aditivo de la presente invención. Con preferencia, el antioxidante de diarilamina secundaria tiene la fórmula general R1-NH-R2, en la que R1 y R2, cada uno de ellos, representan independientemente un grupo arilo sustituido o no sustituido, que tiene 6 a 46 átomos de carbono. Los ejemplos de algunas diarilaminas secundarias que se pueden emplear en la práctica de la presente invención incluyen: 35 difenilamina, difenilamina dialquilada, difenilamina trialquilada o mezclas de las mismas, 3-hidroxidifenilamina, 4-hidroxidifenilamina, N-fenil-1,2-fenilendiamina, N-fenil-1,4-fenilendiamina, mono- y/o di-butildifenilamina, mono- y/o di-octildifenilamina, mono- y/o dinonildifenilamina, fenil-.alfa.-naftilamina, fenil-.beta.-naftilamina, diheptildifenilamina, mono- y/o di-(.alfa.-metilestiril)difenilamina, mono- y/o diestirildifenilamina, N,N'-diisopropil-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-metilheptil)-p-fenilendiamina, N,N'-difenil-p-fenilendiamina, N,N'-di-(naftil-2)-p-fenilendiamina, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1-metilpentil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-ciclohexil-N'-fenil-p-fenilendiamina, 4-(p-toluensulfonamido)difenilamina, 4-isopropoxidifenilamina, N-fenil-1-naftilamino terc-octilado y mezclas de t-butil-t-octildifenilaminas mono- y dialquiladas.

- 45 Otro ejemplo de los tipos de antioxidantes que se pueden emplear en combinación con los aditivos de la presente invención es el tipo fenólico impedido. El tipo de antioxidante fenólico impedido puede proveer una mezcla sinérgica de antioxidantes con los aditivos de la presente invención en un aceite lubricante. Como ilustración de compuestos fenólicos solubles en aceite, pueden ser los monofenoles alquilados enumerados, hidroquinonas alquiladas, tiodifeniléteres hidroxilados, alquiliden-bis fenoles, compuestos de bencilo, acilaminofenoles y ésteres y amidas de ácidos alcanóicos sustituidos con fenol impedidos.

- 50 Otro ejemplo de un tipo de antioxidante que se puede usar en combinación con los aditivos de la presente invención incluye compuestos de cobre solubles en aceite y similares.

Los ejemplos de aditivos antidesgaste que se pueden usar en combinación con los aditivos de la presente invención incluyen organoboratos, organofosfitos, compuestos orgánicos que contienen azufre, dialquilditiofosfatos de zinc, diarilditiofosfatos de zinc, hidrocarburo sulfurizado y similares. Los agentes antidesgaste, en particular los dialquilditiofosfatos de zinc, proveen una mezcla sinérgica antidesgaste con los aditivos de la presente invención en un aceite lubricante. Por otra parte, los agentes antidesgaste, junto con los antioxidantes del tipo diarilamina secundaria en un aceite lubricante proveen una mezcla sinérgica antioxidante con los aditivos de la presente invención. Los fosfatos adecuados para usar como agentes antidesgaste incluyen ditiofosfatos de dihidrocarbilo, en el que los grupos hidrocarbilo contienen un promedio de al menos tres átomos de carbono. De particular utilidad resultan las sales metálicas de al menos un ácido ditiofosfórico de dihidrocarbilo, en las que los grupos hidrocarbilo contienen un promedio de al menos tres átomos de carbono.

Los metales útiles para preparar las sales de fosfato incluyen los metales del grupo I, los metales del grupo II, el aluminio, el plomo, el estaño, el molibdeno, el manganeso, el cobalto y el níquel. El zinc es el metal preferido. La preparación de fosforoditioatos de metal es bien conocida en la técnica y se describe en una gran cantidad de patentes expedidas, incluso en los documentos de patente de EE. UU. nros. 3.293.181, 3.397.145, 3.396.109 y 3.442.804. También son útiles como aditivos antidesgaste los derivados de amina de los compuestos de ácido ditiofosfórico, tales como los que se describen en el documento de patente de EE. UU. nro. 3.637.499. La reacción para preparar el complejo orgánico de tungsteno se logra esencialmente en dos fases, que se pueden llevar a cabo con o sin aislamiento de los intermedios de reacción. La primera etapa implica la preparación de un derivado de ácido graso de un alcohol por funcionalización de un aceite graso con una alcoholamina secundaria, produciendo así una mezcla de amidas grasas/glicéridos. Las amidas grasas y los glicéridos también se pueden preparar por separado; donde un ácido graso se hace reaccionar con una alcoholamina secundaria, según los métodos conocidos, para producir la amida grasa; y donde un triglicérido se hidroliza a un monoglicérido seguido por la purificación, tal como se ejemplifica, aunque no de manera taxativa, en los documentos de patente de EE. UU. nros. 6.153.773 y 6.500.974.

La reacción entre el aceite graso y la alcoholamina secundaria por lo general se lleva a cabo entre 70 y 160 °C, y con preferencia entre 100 y 130 °C. Los tiempos de reacción pueden variar de 1 a 8 horas y, con preferencia, de 3 a 5 horas. Es posible usar un disolvente de reacción en la medida que no reaccione con el aceite graso o con la alcoholamina secundaria. Los disolventes de reacción preferidos incluyen tolueno, xilenos, heptano y diversos aceites diluyentes nafténicos, paraafínicos y sintéticos. No hay un límite particular en el volumen del disolvente usado, aunque por cuestiones prácticas se prefiere un volumen mínimo.

La segunda fase implica la incorporación de tungsteno mediante la adición de un intermedio de sal de tungstato de amonio to el derivado de ácido graso (alcoholamida grasa, glicérido o mezcla de alcoholamida grasa/glicérido), y la posterior eliminación del agua y de los orgánicos volátiles de la reacción. Estos dos reaccionantes se presentan en una relación molar de un mol de átomos de tungsteno (del intermedio de sal de tungstato de amonio) a por lo menos un mol de grupo hidroxilo libre (del derivado de ácido graso). Como ejemplo, cuando el derivado de ácido graso contiene dos grupos hidroxilo libres, la relación básica es 1:0,5. El derivado de ácido graso puede proveerse en un exceso de la relación molar básica mínima para asegurar que se complete la reacción, con preferencia al menos 3 veces el mínimo y hasta alrededor de 10 veces el mínimo o más, para poder completar la reacción, pero sin incurrir en desperdicios indebidos. Lo más preferible es que la amina de la sal de tungstato de amonio se elimine de la reacción como un orgánico volátil, pero esto no es necesario.

Para los expertos en la técnica resultará evidente que diversas modificaciones a las condiciones de reacción, modificaciones de reactivos y combinaciones de reactivos lograrán obtener el complejo orgánico de tungsteno de la presente invención sin apartarse del espíritu y del alcance de la presente invención. Así, se pretende que la presente invención incluya modificaciones y variaciones que están dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas y sus equivalentes.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de la invención.

Ejemplo 1: una fuente de tungsteno de dihidrato de tungstato sódico se solvató en un exceso molar de agua de 20, con lo que se obtuvo una solución a pH = 10,5. Se añadió una solución de ácido sulfúrico al 30,5 % en una relación molar de 1:1, obteniendo un precursor de tungsteno como una suspensión amarillo claro a pH = 1.3. A partir de este precursor de tungsteno, se preparó un intermedio de sal de tungstato de amonio con la adición de trietilamina en una relación molar de 1:1 con respecto al tungsteno. La reacción se agitó durante 1 hora a 30 °C, con lo que se obtuvo una suspensión pastosa blanca a pH = 8,4. Sin aislar el intermedio de sal de tungstato de amonio, se añadió una etanolamida de ácido graso en una relación molar de 3,5:1. La etanolamida fue el producto de reacción de aceite de coco y dietanolamina que se comercializa con el nombre de OD-896NT, comercializado por R. T. Vanderbilt Co. Inc. La emulsión resultante se calentó a 60 °C durante 1 hora. Luego se eliminaron el agua y los orgánicos volátiles por destilación al vacío cuando la temperatura se elevó a 130 °C. La reacción se mantuvo entonces a esa temperatura durante un mínimo de 2,5 horas al vacío. Luego se la hizo pasar caliente a través de unos medios de filtros, con lo que se obtuvo un aceite marrón oscuro, que contenía 14,2 % ± 0,5 % de tungsteno, según se midió por el contenido de cenizas.

Ejemplo 2A (intermedio): etanolamida de ácido graso en la que Q = nitrógeno y R3 = hidrógeno. Se cargaron aceite de canola y 2-[(2-aminoetil)amino]etanol en un matraz de reacción en una relación molar de 1:1,8. La reacción se colocó bajo un manto de nitrógeno y se mantuvo a 120 °C durante 3,5 horas. El producto fue una cera blanda a temperatura ambiente.

- 5 Ejemplo 2: se solvató dihidrato de tungstato sódico en un exceso molar de agua de 21, con lo que se obtuvo una solución a pH = 10,4. Se añadió una solución de ácido sulfúrico al 30,5 % en una relación molar de 1:1, con lo que se obtuvo una suspensión amarillo claro a pH = 1,4. Luego se añadió etildiisopropilamina, y la reacción se agitó durante 10 minutos a 40 °C, pH = 7,7. El producto del ejemplo 2A luego se añadió en una relación molar de 3,5:1 con respecto al tungsteno, y la reacción se sometió a reflujo durante 3 horas. La temperatura se elevó a 130 °C mientras se recolectaba el destilado al vacío. El producto luego se hizo pasar caliente a través de unos medios de filtro, con lo que se obtuvo un aceite marrón claro. El producto contenía 10,3 % ± 0,5 % de tungsteno, según se midió por el contenido de cenizas.

- 15 Ejemplo A (comparativo): este es un ejemplo comparativo con respecto al ejemplo 1, en el cual se usa ácido acético en lugar de ácido sulfúrico. La acidificación del tungstato de sodio dio como resultado una suspensión a pH = 5,8, por encima del requerimiento del límite de 2,5 de la invención. Luego se añadió trietilamina en una relación molar de 1:1 con respecto al tungsteno. Esto proporcionó una suspensión blanca pastosa a pH = 8,7. El resto de la reacción se ejecutó luego según el ejemplo 1. El producto fue un aceite amarillo claro, que contenía 0 % de tungsteno, según se midió por el contenido de cenizas.

- 20 Ejemplo 3A (intermedio): etanolamida grasa en la que Q = nitrógeno y R3 = hidrógeno. Se cargaron aceite de coco y 2-[(2-aminoetil)amino]etanol en un matraz de reacción, en una relación molar de 1:1,8. La reacción se colocó bajo un manto de nitrógeno y se mantuvo a 120 °C durante 4 horas. El producto fue una cera marrón claro a temperatura ambiente.

- 25 Ejemplo 3: se solvató dihidrato de tungstato sódico en un exceso molar de agua de 2,2, con lo que se obtuvo una solución a pH = 10,5. Se añadió una solución de ácido sulfúrico al 30,5 % en una relación molar de 1:1, con lo que se obtuvo una suspensión amarillo claro, a pH = 1,3. Luego se añadió etildiisopropilamina y la reacción se agitó entre 60 °C y 90 °C durante 15 minutos; pH = 7,8. El producto del ejemplo 3A se añadió después en una relación molar de 6,5:1 con respecto al tungsteno, y se calentó a reflujo, tras lo cual se recolectaron agua y etildiisopropilamina. La reacción luego se calentó a 130 °C durante 3 horas al vacío, para eliminar el agua residual y la etildiisopropilamina. El producto luego se hizo pasar caliente a través de unos medios de filtro, con lo que se obtuvo un aceite marrón claro, que se solidifica hasta formar una cera a temperatura ambiente. El producto contenía 7,9 % ± 0,5 % de tungsteno, según se midió por el contenido de cenizas.

- 35 Ejemplo 4: este ejemplo es similar al ejemplo 3, excepto que el ejemplo 3A intermedio es tanto el reaccionante como la fuente de amina para el intermedio de tungstato de amonio. El dihidrato de tungstato sódico se solvató en un exceso molar de agua de 60, con lo que se obtuvo una solución a pH = 9,5. Una solución de ácido sulfúrico al 30,5 % se añadió en una relación molar de 1:1, con lo que se obtuvo una suspensión amarillo claro a pH = 1,6. El producto del ejemplo 3A se añadió después en una relación molar de 7:1 con respecto al tungsteno, y se calentó a 60 °C, con lo que se obtuvo una sal de tungstato de amonio de la etanolamida grasa con un pH = 8,0. Luego se eliminó el agua por destilación al vacío, cuando la temperatura se elevó a 130 °C. La reacción se mantuvo entonces durante 3 horas al vacío. Luego se la hizo pasar caliente a través de unos medios de filtros, con lo que se obtuvo un aceite transparente rojo-ámbar, que se solidifica hasta formar una cera a temperatura ambiente. El producto contenía 9,5 % ± 0,5 % de tungsteno, según se midió por el contenido de cenizas.

- 45 Ejemplo B (comparativo): este es un ejemplo comparativo en el que el intermedio de tungstato de amonio no se encuentra en el intervalo correcto de pH. Se solvató metatungstato de amonio en un exceso molar de agua de 20, con lo que se obtuvo una solución a pH = 4,8, por encima del límite de la invención de 2,5. La etanolamida de ácido graso del ejemplo 3A se añadió después en una relación molar de 6,5:1 con respecto al tungsteno, con lo que se obtuvo una crema espesa color marrón claro, a pH = 9, por encima del límite de la invención de 8,5. La reacción se calentó luego a reflujo y se recogió el destilado. Entonces, se aplicó vacío al sistema y se permitió que la temperatura se elevara a 130 °C. La reacción se mantuvo a 130 °C al vacío, durante 4 horas, luego se filtró caliente, a través de un filtro. El producto fue una cera marrón oscura a temperatura ambiente y contenía 10,1 % ± 0,5 % de tungsteno según se midió por el contenido de cenizas.

- 50 Ejemplo C (comparativo): este es un ejemplo comparativo en el que la amida de ácido graso no contiene un grupo hidroxilo libre. Se combinó aceite de coco en una relación molar de 1:1,8 con isodeciloxipropil-1,3-diaminopropano, (comercializado como Tomamina DA-14 de Air Products). La reacción se colocó bajo un manto de nitrógeno y se mantuvo a 120 °C durante 4,5 horas. El producto fue un aceite ámbar.

- 55 Ejemplo D (comparativo): este es un ejemplo comparativo. La grasa de amida no es una etanolamida. Se solvató dihidrato de tungstato sódico en un exceso molar de agua de 85, con lo que se obtuvo una solución a pH = 10,3. Una solución de ácido sulfúrico al 30,5 % se añadió en una relación molar de 1:1, con lo que se obtuvo una suspensión amarillo claro a pH = 1,4. Se añadió la amida grasa del ejemplo C, obteniendo una emulsión marrón claro a pH = 7,8. Se recolectó el destilado cuando la reacción se elevó a reflujo y lentamente, se aplicó vacío al

sistema. Una vez que se eliminó la mayoría del destilado, la reacción se calentó a 130 °C al vacío, durante 4,5 horas. El producto luego se filtró caliente, a través de medios de filtro, obteniéndose un aceite rojo-ámbar oscuro, que contenía 6,8 % $\pm$ 0,5 % de tungsteno, según se midió por el contenido de cenizas.

Ejemplo 5: se solvató dihidrato de tungstato sódico en un exceso molar de agua de 20, con lo que se obtuvo una solución a pH = 9,7. Se añadió una solución de ácido sulfúrico al 30,5 % en una relación molar de 1:1, con lo que se obtuvo una suspensión amarillo claro a pH = 1,0. Luego se añadió etildiisopropilamina en una relación molar de 1:1 con respecto al tungsteno, con lo que se obtuvo una emulsión blanca a pH = 8,4. Se añadió monooleato de glicerol (Lonzaest GMO, comercializado por Lonza Inc.) después, en una relación molar de 10:1 con respecto al tungsteno. También se añadió tolueno para solvatar el material espeso. La temperatura se elevó a 92 °C, con lo que la mayoría del agua y de la etildiisopropilamina se convirtió en azeótropo en el lapso de 1 hora. La reacción luego se elevó a 130 °C durante 1,5 horas mientras se recogía el azeótropo residual acuoso y se devolvía el tolueno a la reacción. Se aplicó vacío lentamente al sistema a 130 °C y se mantuvo durante 2 horas mientras se recogía el tolueno. El producto resultante se filtró caliente a través de medios de filtro, con lo que se obtuvo un aceite ámbar claro que contenía 1,6 % $\pm$ 0,5 % de tungsteno, según se midió por el contenido de cenizas.

Ejemplo E (comparativo): este es un ejemplo comparativo en el que el intermedio de tungstato de amonio no está en el intervalo correcto de pH. Se solvató paratungstato de amonio en un exceso molar de agua de 240 y se calentó a 60 °C, obteniéndose una suspensión a pH = 5,8. No se tomó ninguna medida para bajar el pH a menos de 2,5. Se añadió después monooleato de glicerol (Lonzaest GMO, comercializado por Lonza Inc.) en una relación molar de 120:1 con respecto al tungsteno. El pH permaneció a 5,8. Después se añadió tolueno a la reacción y siguió el procedimiento del ejemplo 5. El producto se recogió como un aceite ámbar oscuro que contenía 0 % de tungsteno, según se midió por el contenido de cenizas.

Ejemplo 6: un complejo orgánico de tungsteno se preparó de una manera similar al ejemplo 5, usando tungstato de trietilamonio y monoestearato de glicerilo (comercializados como Lonzaest® GMS de Lonza Group Ltd). La relación molar del monoestearato de glicerilo al tungsteno fue de 2,9:1. El producto resultante contenía 2,2 % de tungsteno, según se midió por el contenido de cenizas.

Ejemplo 7: se hicieron reaccionar ácido oleico y dietanolamina en una relación molar de 1:1, para obtener una oleildietanolamida. Se preparó tungstato de etildiisopropilamonio haciendo reaccionar tungstato de sodio y ácido sulfúrico en una relación molar de 1:1, con un pH resultante de 1,8. El precursor de tungsteno resultante y la etildiisopropilamina luego se hicieron reaccionar en una relación molar de 1:1, con un pH resultante de 5,8. Luego se combinaron oleildietanolamida y el intermedio de tungstato de amonio en una relación molar de 3,5:1 con respecto al tungsteno. La eliminación del agua y dietanolamida proporcionó un producto que contenía 5,3 % tungsteno, según se midió por el contenido de cenizas.

Ejemplo 8: se hicieron reaccionar aceite de colza y dietanolamina en una relación molar de 1:1,8, con lo que se obtuvo una dietanolamida grasa. Se preparó tungstato de etildiisopropilamonio haciendo reaccionar tungstato de sodio y ácido sulfúrico en una relación molar de 1:1, con un pH resultante de 1,9. El precursor resultante de tungsteno y la etildiisopropilamina se hicieron reaccionar luego en una relación molar de 1:1, con un pH resultante de 5,8. La dietanolamida grasa y el intermedio de tungstato de amonio se combinaron entonces en una relación molar de 3,5:1 con respecto al tungsteno. Con la eliminación del agua y de la dietanolamida se obtuvo un producto que contenía 5,4 % de tungsteno, según se midió por el contenido de cenizas.

Composición lubricante M

Aceite básico del grupo II ISO 32, 600 ppm de P del dialquilditiofosfato de zinc, 3 % en peso del dispersante de poliisobutilen-succinimida, 0,5 % en peso de antioxidante de difenilamina alquilatada.

Ejemplo F (comparativo):

A la composición lubricante M se le añade 1,3 % en peso del ejemplo D.

Ejemplo 9:

A la composición lubricante M se le añade 0,92 % en peso del ejemplo 4.

Ejemplo G (comparativo):

A la composición lubricante M se le añade 0,87 % en peso del ejemplo B.

Ejemplo H (comparativo):

A la composición lubricante M se le añade 4,46 % en peso de monooleato de glicerol (Lonzaest GMO, comercializado por Lonza Inc.). No hay complejo de tungsteno presente.

Ejemplo 10:

A la composición lubricante M se le añade 4,55 % en peso del ejemplo 5.

Ejemplo 11

A la composición lubricante M se le añade 4,55 % en peso del ejemplo 3.

Aceite básico I

- 5 Una composición basada en un aceite lubricante mineral comercial, que cumple o excede las especificaciones de API SM (ExxonMobil SuperFlo®). Este aceite tiene un índice de viscosidad típico de 137.

Ejemplo 12

Al aceite básico I se lo mejoró mediante la adición de 700 ppm de tungsteno del ejemplo 4.

Ejemplo 13

- 10 Al aceite básico I se lo mejoró mediante la adición de 700 ppm de tungsteno del ejemplo 2.

Aceite básico J

Una composición para un aceite lubricante comercial que cumple con las especificaciones de API SM, y descrita por el fabricante como un aceite totalmente sintético (ExxonMobil Mobil 1®). Este aceite tiene un índice de viscosidad típico de 147.

- 15 Ejemplo 14

Al aceite básico J se lo mejoró mediante la adición de 700 ppm de tungsteno del ejemplo 4.

Ejemplo 15

Al aceite básico J se lo mejoró mediante la adición de 700 ppm de tungsteno del ejemplo 2.

Ejemplo K (comparativo)

- 20 Al aceite básico I se lo mejoró mediante la adición de 700 ppm de tungsteno de una sal de tungsteno soluble en aceite, comercializada bajo la marca VANLUBE® W 324, de R.T. Vanderbilt Company, Inc.

Ejemplo L (comparativo)

Al aceite básico J se lo mejoró mediante la adición de 700 ppm de tungsteno de una sal de tungsteno soluble en aceite, comercializada con la marca VANLUBE® W 324 de R.T. Vanderbilt Company, Inc.

- 25 Las propiedades de fricción de los ejemplos comparativos F, G y H, y los ejemplos 9 y 10 de la invención, se midieron en un aparato de SRV haciendo desplazar una bola sobre un disco a 50 Hz, con una pasada de 1 mm; carga de 200 N; 140 °C, durante 1 hora. Al final de la prueba, se midió el volumen de desgaste usando un profilómetro superficial. Véase la tabla 1.

- 30 La capacidad antioxidante de los lubricantes que contenían los tungstatos de la invención se determinó por la prueba de oxidación de calorimetría de barrido por diferencial de presión (PDSC) (ASTM D6186, a 210 °C). Véase la tabla 1.

TABLA 1

Ejemplo	ppm de W	PDSC (minutos hasta la inducción)	CoF	Volumen de desgaste μm^3
Base lubricante M				
Ejemplo H	0	15	0,124	66281
Ejemplo 9	700	17,7	0,108	24741
Ejemplo 10	700	12,7	0,110	59163
Ejemplo G	700	5,2	0,125	469359
Ejemplo F	700	36,5	0,132	84083

Ejemplo	ppm de W	PDSC (minutos hasta la inducción)	CoF	Volumen de desgaste μm^3
Aceite básico I				
Aceite básico I	0	--	0,121	34709
Ejemplo 12	700	--	0,080	17087
Ejemplo 13	700	--	0,059	12251
Ejemplo K	700	--	0,045	12016
Aceite básico J				
Aceite básico J	0	--	0,106	43049
Ejemplo 14	700	--	0,095	35285
Ejemplo 15	700	--	0,090	38075
Ejemplo L	700	--	0,110	43747

En vista de los datos anteriores, se observa que los nuevos compuestos de tungsteno de la invención son comparables en cuanto a su rendimiento con los aditivos de tungsteno existentes o bien, superiores a ellos.

- 5 Se midieron las propiedades de rendimiento usando un aparato SRV, con una configuración de bola sobre disco, pasada de 1 mm, fuerza de 200 N, 50 Hz, 140 °C, durante 2 horas. Al final de la prueba, se midió el volumen de desgaste usando un profilómetro superficial. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2

ppm de W	0	10	100	700	1000
Ejemplo 9	56314	44148	28811	--	21983
Ejemplo 11	56314	28530	13750	27103	--

- 10 Se midieron las propiedades de rendimiento usando un aparato SRV, con una configuración de bola sobre disco, pasada de 1 mm, fuerza de 200 N, 50 Hz, 140 °C, durante 2 horas. El coeficiente de fricción al final de la prueba se muestra en la tabla 3.

Tabla 3

ppm de W	0	10	100	700	1000
Ejemplo 9	0,142	0,136	0,126	--	0,111
Ejemplo 11	0,128	0,127	0,106	0,115	0,106

- 15 Los datos muestran que las características de rendimiento de un lubricante que contiene un complejo de organotungsteno de la presente invención son notablemente diferentes de las halladas en los lubricantes que usan los tungstatos preparados por métodos alternativos. En particular, en los ejemplos comparativos en los que no se siguen estrictamente las limitaciones de pH de la invención durante las etapas de procesamiento, o en los que el derivado de ácido graso no contiene grupos hidroxilo libres, los resultados son claramente inferiores. El coeficiente de fricción y el volumen de desgaste de una composición lubricante que contiene un complejo de organotungstato de la presente invención mejoran significativamente respecto de análogos de sales de amina preparados, según los métodos de la técnica anterior.
- 20 Por otra parte, el beneficio antioxidante de los compuestos según la presente invención mejora notablemente respecto de sus análogos directos de sales de amina.

Asimismo, aunque se demuestra por los datos de rendimiento superior, también queda claro que los complejos

preparados según las etapas de procesamiento específicas de la invención tienen una estructura que es distinta de las sales de tungstato en general y que es distinta de los compuestos análogos obtenidos por los métodos estándar conocidos en la técnica. Lejos de aceptar las restricciones de la teoría, los complejos de tungsteno que contienen enlaces W-O muestran absorciones distintas en el espectro infrarrojo dentro del intervalo de número de onda de 629-990 cm^{-1} , debido a la extensión del enlace W-O. [M. V. Nikanovich, V. A. Lastochkina, N. M. Ksenofontova, R. A. Puko y T. I. Razvina, *Interpretation of vibrational spectra of double tungstates* $\text{KA}^{\text{III}}(\text{WO}_4)_2$ ($\text{A}^{\text{III}}=\text{Gd, Lu, Y}$), *Journal of Applied Spectroscopy* v50 n2 pp175-178 (1989)]. Como estas absorciones dependen en gran medida del ambiente, solo los análogos muy cercanos de las sales de tungstato y los complejos de tungsteno de la presente invención pueden compararse con alguna discernibilidad significativa por absorción infrarroja. Los ejemplos 3, 4 y B son todos productos de reacción del derivado de ácido graso de origen del ejemplo 3A. Los ejemplos 3 y 4 son complejos de tungsteno de la presente invención y muestran las absorciones características de W-O a 914 cm^{-1} , 868 cm^{-1} y 828 cm^{-1} . El ejemplo B comparativo contiene absorciones adicionales a 794 cm^{-1} y 779 cm^{-1} , que son absorciones comúnmente asociadas con sales de alquilamonio-tungstato. [Peter J. S. Richardt, Robert W. Gable, Alan M. Bond, y Anthony G. Wedd, *Synthesis and Redox Characterization of the Polyoxo Anion, $\gamma^*-\text{[S}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}\text{]}^{4-}$: A Unique Fast Oxidation Pathway Determines the Characteristic Reversible Electrochemical Behavior of Polyoxometalate Anions in Acidic Media*, *Inorganic Chemistry* v40 n4 pp 703-709 (2001); S.V. Chong, B. Ingham, J.L. Tallon, *Novel materials based on organic-tungsten oxide hybrid systems I: synthesis and characterization*, *Current Applied Physics*, v4, n2-4, pp 197-201 (2004)]. Por consiguiente, según se evidencia por los espectros infrarrojos, la estructura de enlace W de los ejemplos 3 y 4 de la invención son manifiestamente diferentes de la estructura de enlace de la sal de tungstato análoga.

Por último, el complejo de tungsteno de monoglicéridos empleado en el ejemplo 10 no se puede comparar a un complejo análogo preparado por los métodos aceptados en la bibliografía, tales como los descritos en los documentos de patentes de EE. UU. nros. 7.335.625 y 7.820.602, porque estos métodos producen solo sales de amina de tungsteno.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar un complejo orgánico de tungsteno, que comprende las siguientes etapas, en orden:
 - (a) proveer un precursor de tungsteno fuertemente ácido, que tiene $\text{pH} \leq 2,5$, y ya sea
 - (b) (i) (A) hacer reaccionar el precursor de tungsteno con una base de nitrógeno para formar un intermedio de sal de tungsteno, que tenga un pH variable entre ≥ 5 y $\leq 8,5$ y
 - (B) hacer reaccionar el intermedio de la sal de tungsteno con un derivado de ácido graso de un alcohol, donde el derivado de ácido graso de alcohol contiene al menos un grupo hidroxilo libre o
 - (b) (ii) hacer reaccionar el precursor de tungsteno con un derivado de ácido graso de un alcohol, donde el derivado de ácido graso de un alcohol contiene al menos un grupo hidroxilo libre y una base de nitrógeno.
2. El proceso según la reivindicación 1, en el que la etapa (a) comprende, asimismo, preparar el precursor de tungsteno mediante lo siguiente, en orden:
 - (i) la selección de una fuente de tungsteno acuosa que tenga un $\text{pH} > 2,5$ y
 - (ii) el ajuste del pH a $\leq 2,5$.
3. El proceso según la reivindicación 2, en el que la etapa (a) comprende, asimismo, preparar el precursor de tungsteno mediante lo siguiente, en orden:
 - (i) la selección de una fuente de tungsteno acuosa que tenga un $\text{pH} > 2,5$
 - (ii) (A) el ajuste del pH de la fuente de tungsteno a un $\text{pH} \geq 7$ y
 - (B) la combinación de la fuente de tungsteno ajustada con un ácido para llevar el pH de la fuente de tungsteno a $\leq 2,5$.
4. El proceso según la reivindicación 3, en el que la etapa (ii)(A) comprende ajustar el pH de la fuente de tungsteno a un $\text{pH} \geq 8,5$.
5. El proceso según la reivindicación 1, en el que en la etapa (b)(i)(A), el precursor de tungsteno se hace reaccionar con la base de nitrógeno a una relación molar de 1:0,05 a 1:2, con preferencia, a una relación molar de 1:1.
6. El proceso según la reivindicación 5, en el que en la etapa (b)(i)(B), el intermedio de la sal de tungsteno se hace reaccionar con el derivado de ácido graso de un alcohol, en una relación de un mol de átomos de tungsteno a por lo menos un mol de grupos hidroxilo libres.
7. El proceso según la reivindicación 1, en el que el derivado de ácido graso de un alcohol se selecciona del grupo que consiste en monoglicérido, diglicérido, amida grasa y una mezcla de amida grasa/glicérido, en donde la amida grasa es a su vez, un producto de reacción de un aceite graso, monoglicérido, diglicérido o triglicérido, con una etanolamina.
8. El proceso según la reivindicación 7, en el que el derivado de ácido graso de un alcohol se selecciona del grupo que consiste en un monooleato de glicerol, monoestearato de glicerol y etanolamida de ácido graso.
9. El proceso según la reivindicación 1, en el que el precursor de tungsteno es dihidrato de tungstato sódico.
10. El proceso según la reivindicación 3, en el que en la etapa (a)(i)(B), el ácido es ácido sulfúrico.
11. El proceso según la reivindicación 1, en el que en la etapa (b)(i)(A), la base de nitrógeno es etildiisopropilamina.
12. El proceso según la reivindicación 1, en el que en la etapa (b)(i)(A), la base de nitrógeno es trietilamina.
13. Un proceso para preparar una composición lubricante que comprende añadir una cantidad principal de una base lubricante, una cantidad del complejo orgánico de tungsteno preparado según la reivindicación 1, para proveer de 10 a 3000 ppm de tungsteno en la composición lubricante.
14. El proceso según la reivindicación 13, en el que la cantidad de complejo orgánico de tungsteno se añade para proveer de 10 a 1000 ppm de tungsteno, con preferencia, de 100 a 1000 ppm de tungsteno, con mayor preferencia, 700 ppm de tungsteno.