

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 776 699**

51 Int. Cl.:

**C10M 137/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.11.2016 PCT/US2016/060604**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.05.2017 WO17079614**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.11.2016 E 16801082 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.01.2020 EP 3371285**

54 Título: **Método de lubricación de un dispositivo mecánico**

30 Prioridad:

**06.11.2015 US 201562251897 P**

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

**31.07.2020**

73 Titular/es:

**THE LUBRIZOL CORPORATION (100.0%)  
29400 Lakeland Boulevard  
Wickliffe, OH 44092-2298, US**

72 Inventor/es:

**PATTERSON, SUZANNE;  
FILIPPINI, BRIAN B.;  
HIGUCHI, TOMOYA y  
BARTON, WILLIAM R.S.**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 776 699 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**

Método de lubricación de un dispositivo mecánico

5 Antecedentes

La tecnología divulgada se refiere a métodos para mejorar el desgaste en dispositivos mecánicos que utilizan lubricantes que contienen una composición de fósforo que proporciona una buena protección contra el desgaste en la lubricación, por ejemplo, engranajes.

10 Los dispositivos de transmisión de potencia de la línea motriz (tales como engranajes o transmisiones, especialmente fluidos de eje y fluidos de transmisión manual (MTFs)) y aplicaciones de grasa, presentan problemas tecnológicos y soluciones altamente desafiantes para satisfacer los múltiples y a menudo conflictivos requisitos de lubricación, al tiempo que proporcionan durabilidad y limpieza.

15 El desarrollo de una nueva química antidesgaste para aplicaciones tales como aceites para engranajes ha sido impulsado por el deseo de proporcionar productos químicos que cumplan con los requisitos modernos de lubricación, proporcionen estabilidad y limpieza termo-oxidativas y tengan un olor no cuestionable. Muchos aditivos antidesgaste de fósforo actuales o de extrema presión contienen azufre. La presencia de azufre en aditivos antidesgaste o de extrema presión no es deseable desde el punto de vista ambiental. Además, muchos aditivos de extrema presión y antidesgaste pueden ser corrosivos para ciertos metales. Sin embargo, los niveles elevados de inhibidores de corrosión afectan negativamente el rendimiento de los aditivos antidesgaste.

20 Sería deseable proporcionar una química antidesgaste que proporcione un buen rendimiento a bajos niveles de fósforo y/o que funcione bien en formulaciones lubricantes de baja viscosidad. También es deseable tener un lubricante o aditivo que funcione bien en presencia de aditivos inhibidores de corrosión. La tecnología divulgada proporciona una o más de las ventajas anteriores.

25 Resúmen

30 La tecnología divulgada proporciona un método para lubricar un dispositivo mecánico mediante el suministro de una composición lubricante que contiene (a) un aceite de viscosidad lubricante, (b) de 0.01 a 5 por ciento en peso de una sal de amina de fosfato de alquilo sustancialmente libre de azufre en donde al menos 30 por ciento en moles de los átomos de fósforo está en una estructura de sal de pirofosfato de alquilo; en donde al menos 80 por ciento en moles de los grupos alquilo son grupos alquilo secundarios de 3 a 12 átomos de carbono, y en donde 0 a 5 por ciento en moles de los átomos de O en la sal de amina de fosfato de alquilo están opcionalmente reemplazados por átomos de S, (c) una corrosión inhibidora que comprende un compuesto de tiadiazol, y (d) un agente de presión extrema.

35 La tecnología divulgada proporciona además una composición lubricante para lubricar un dispositivo mecánico, que incluye (a) un aceite de viscosidad lubricante; (b) 0.01 a 5 por ciento en peso de una sal de amina de fosfato de alquilo sustancialmente libre de azufre en la que al menos 30 por ciento en moles de los átomos de fósforo están en una estructura de sal de pirofosfato de alquilo; en donde al menos 80 por ciento en moles de los grupos alquilo son grupos alquilo secundarios de 3 a 12 átomos de carbono, y en donde 0 a 5 por ciento en moles de los átomos de O en la sal de amina de fosfato de alquilo están opcionalmente reemplazados por átomos de S; (c) un inhibidor de corrosión que comprende un compuesto de tiadiazol; y (d) un agente de presión extrema; en donde la sal de amina de fosfato de alquilo proporciona un nivel de fósforo de 200 ppm a 3000 ppm.

40 Descripción detallada

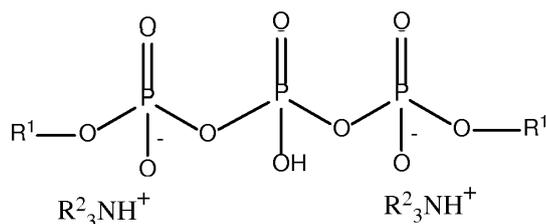
50 A continuación se describirán diversas características y realizaciones preferidas a modo de ilustración no limitativa.

Aceite de viscosidad lubricante

55 Un componente de la tecnología divulgada es un aceite de viscosidad lubricante, también denominado aceite base. El aceite base se puede seleccionar de cualquiera de los aceites base en los Grupos I-V de la American Petroleum Institute (API) Base Oil Interchangeability Guidelines (2011), a saber

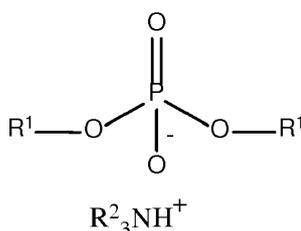
<u>Categoría de aceite base</u>	<u>Azufre (%)</u>	<u>Saturados (%)</u>	<u>Índice de viscosidad</u>
Grupo I	>0.03 y/o	<90	80 a menos de 120
Grupo II	≤0.03 y	≥90	80 a menos de 120
Grupo III	≤0.03 y	≥90	≥120
Grupo IV	Todas las polialfaolefinas (PAOs)		
Grupo V	Todos los demás no incluidas en Grupos I, II, III o IV		





Las estructuras de las fórmulas (I) y (II) se muestran como especies completamente libres de azufre, ya que los átomos de fósforo están unidos al oxígeno, en lugar de átomos de azufre. Sin embargo, una pequeña fracción molar de los átomos de O se reemplaza opcionalmente por átomos de S, específicamente 0 a 5 por ciento en moles de los átomos de O en la sal de amina de fosfato de alquilo se reemplaza opcionalmente por átomos de S, o 0.1 a 4 por ciento o 0.2 a 3 por ciento o 0.5 a 2 por ciento.

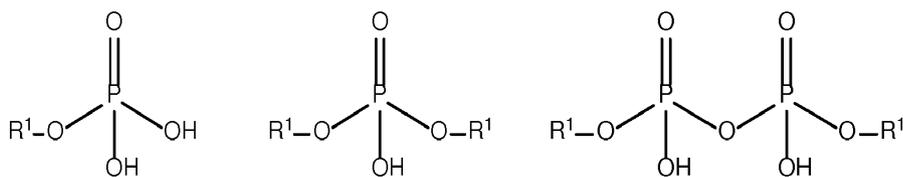
Estas sales de pirofosfato pueden distinguirse de las sales de ortofosfato de estructura general.



que opcionalmente también puede estar presente en cantidades como se indicó anteriormente.

En las fórmulas (I) y (II), cada R<sup>1</sup> es independientemente un grupo alquilo de 3 a 12 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, al menos 80 por ciento en moles, o al menos 85, 90, 95 o 99 por ciento, de los grupos alquilo serán grupos alquilo secundarios. En algunas realizaciones, los grupos alquilo tendrán de 4 a 12 átomos de carbono, o de 5 a 10, o de 6 a 8 átomos de carbono. Tales grupos incluyen 2-butilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 3-metil-2-butilo, 2-hexilo, 3-hexilo, ciclohexilo, 4-metil-2-pentilo y otros de tales grupos secundarios e isómeros de los mismos que tienen 6, 7, 8, 9, 10, 11 o 12 átomos de carbono. En algunas realizaciones, el grupo alquilo tendrá una ramificación de metilo en la posición α del grupo, siendo un ejemplo el grupo 4-metil-2-pentilo (también denominado 4-metilpent-2-ilo).

Tales grupos alquilo (incluido el cicloalquilo) se proporcionarán típicamente mediante la reacción del alcohol o alcoholes correspondientes con pentóxido de fósforo (tomado aquí como P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, aunque se reconoce que la estructura más probable puede estar representada por P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>). Típicamente se proporcionarán de 2 a 3.1 moles de alcohol por mol de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para proporcionar una mezcla de ésteres parciales que incluyen mono y diésteres de la estructura de ortofosfato y diésteres de la estructura de pirofosfato:



En ciertas realizaciones, se pueden proporcionar de 2.5 a 3 moles de alcohol por mol de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o de 2.2 a 2.8 moles/mol, o incluso de 2.2 a 2.4 moles/mol. Los 2.5 a 3 (o 2.2-2.8 o 2.2-2.4) moles de alcohol típicamente pueden estar disponibles para reaccionar con el P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (es decir, incluidos en la mezcla de reacción) pero normalmente la reacción real consumirá menos de 3 moles/mol. Así, la sal de amina de alquilfosfato se puede preparar mediante la reacción de pentóxido de fósforo con un alcohol secundario que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, y haciendo reaccionar el producto del mismo con una amina, como se describe con más detalle a continuación.

Se pueden seleccionar las condiciones de reacción y los reactivos que favorecerán la formación de los ésteres de la estructura de pirofosfato y relativamente desfavorecerán la formación de los mono y diésteres de ortofosfato. Se encuentra que el uso de alcoholes secundarios, en lugar de alcoholes primarios, favorece la formación de la estructura de pirofosfato. Las temperaturas de síntesis favorables incluyen 30 a 60 °C o 35 a 50 °C o 40 a 50 °C o 30 a 40 °C, o aproximadamente 35 °C, y en algunas realizaciones la temperatura de reacción puede ser 50-60 °C. El subsecuente calentamiento a 60 a 80 °C o aproximadamente 70 °C después de la mezcla inicial de componentes puede ser deseable. Puede ser deseable evitar el sobrecalentamiento de la mezcla de reacción o discontinuar el calentamiento una vez que la reacción se haya completado sustancialmente, particularmente si la temperatura es de 60 °C o superior; esto será evidente para el experto en la técnica. En ciertas realizaciones, la temperatura de reacción no excederá 62

°C o 61 °C o 60 °C. Las condiciones favorables también pueden incluir la exclusión de agua extraña. El progreso de la reacción y las cantidades relativas de las diversas especies de fósforo se pueden determinar por medios espectroscópicos conocidos por los expertos en la técnica, incluida la espectroscopía infrarroja y la espectroscopía  $^{31}\text{P}$  o  $^1\text{H}$  RMN.

5 Si bien el éster de pirofosfato puede aislarse, si se desea, de los ortoésteres, también es posible, y puede ser comercialmente preferible, usar la mezcla de reacción sin separación de los componentes.

#### Componente amina

10 El éster de fosfato de pirofosfato o la mezcla de ésteres de fosfato se hacen reaccionar con una amina para formar una sal de amina. La amina puede estar representada por  $\text{R}^2_3\text{N}$ , donde cada  $\text{R}^2$  es independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo o un grupo que contiene éster, o un grupo que contiene éter, siempre que al menos un grupo  $\text{R}^2$  sea un grupo hidrocarbilo o un grupo que contiene éster o un grupo que contiene éter (es decir, sin  $\text{NH}_3$ ). Las hidrocarbilo aminas adecuadas incluyen aminas primarias que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, o de 3 a 12, o de 4 a 10 átomos de carbono, tales como metilamina, etilamina, propilamina, isopropilamina, butilamina e isómeros de las mismas, pentilamina e isómeros de las mismas, hexilamina e isómeros de las mismas, heptilamina e isómeros de las mismas, octilamina e isómeros de la misma, tal como isooctilamina y 2-etilhexilamina, así como aminas superiores. Otras aminas primarias incluyen dodecilamina, aminas grasas como n-octilamina, n-decilamina, n-dodecilamina, n-tetradecilamina, n-hexadecilamina, n-octadecilamina y oleilamina. Otras aminas grasas útiles incluyen aminas grasas disponibles comercialmente, tales como aminas "Armeen®" (productos disponibles de Akzo Chemicals, Chicago, IL), tales como Armeen® C, Armeen® O, Armeen® OL, Armeen® T, Armeen® HT, Armeen® S y Armeen® SD, en donde la designación de la letra se relaciona con el grupo graso, tal como los grupos coco, oleilo, sebo o estearilo.

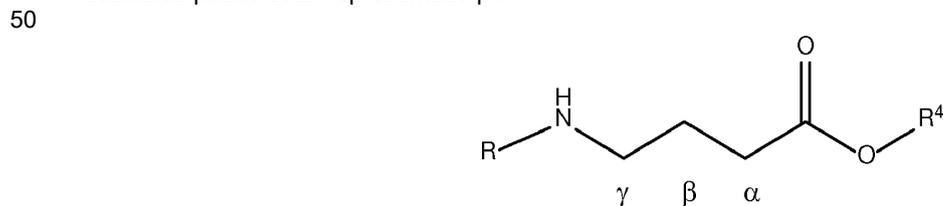
25 Las aminas secundarias que se pueden usar incluyen dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, diamilamina, dihexilamina, diheptilamina, metiletilamina, etilbutilamina, bis-2-etilhexilamina, N-metil-1-amino-ciclohexano, Armeen® 2C y etilamina. Las aminas secundarias pueden ser aminas cíclicas tales como piperidina, piperazina y morfolina.

30 Las aminas terciarias adecuadas incluyen tri-n-butilamina, tri-n-octilamina, tridecilamina, tri-laurilamina, tri-hexadecilamina y dimetiloleilamina (Armeen® DMOD). Se pueden usar triisododecilamina o tridecilamina e isómeros de las mismas.

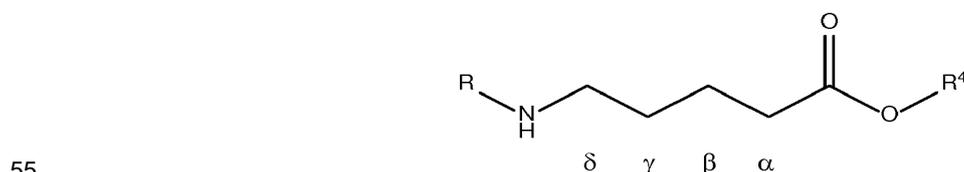
35 Ejemplos de mezclas de aminas incluyen (i) una amina con 11 a 14 átomos de carbono en grupos primarios de alquilo terciario, (ii) una amina con 14 a 18 átomos de carbono en grupos primarios de alquilo terciario, o (iii) una amina con 18 a 22 átomos de carbono en grupos primarios de alquilo terciario. Otros ejemplos de aminas primarias de alquilo terciario incluyen tert-butilamina, tert-hexilamina, tert-octilamina (tal como 1,1-dimetilhexilamina), tert-decilamina (tal como 1,1-dimetil-octilamina), tert-dodecilamina, tert-tetradecilamina, tert-hexadecilamina, tert-octadecilamina, tert-tetacosanilamina y tert-octacosanilamina. En una realización, una mezcla útil de aminas incluye "Primene® 81R" o "Primene® JMT". Primene® 81R y Primene® JMT (ambos producidos y vendidos por Rohm & Haas) pueden ser mezclas de aminas primarias de alquilo terciario C11 a C14 y aminas de alquilo terciario primario C18 a C22, respectivamente.

#### Aminas que contienen éster

45 En otras realizaciones, la amina puede ser una amina que contiene éster tal como un éster  $\gamma$ - o  $\delta$ -amino(tio) amino sustituido con N-hidrocarbilo, que por lo tanto es una amina secundaria. Uno o ambos de los átomos de O del grupo éster pueden reemplazarse por azufre, aunque típicamente puede no haber átomos de azufre. Un  $\gamma$ -aminoéster N-sustituido puede estar representado por

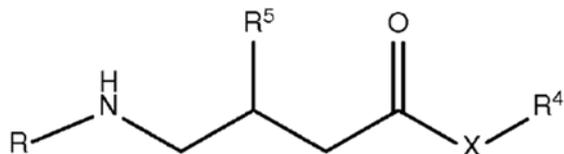


y un  $\delta$ -aminoéster N-sustituido puede estar representado por



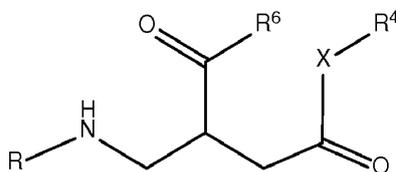
También puede haber uno o más sustituyentes o grupos adicionales en las posiciones  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  o  $\delta$  del aminoéster. En una realización, no hay tales sustituyentes. En otra realización, hay un sustituyente en la posición  $\beta$ , lo que conduce a un grupo de materiales representados, en ciertas realizaciones por la fórmula

5



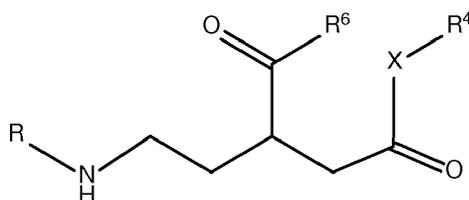
R y R<sup>4</sup> son como se definen a continuación; X es O o S (en una realización, O) y R<sup>5</sup> puede ser hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o un grupo representado por -C(=O)-R<sup>6</sup> donde R<sup>6</sup> es hidrógeno, un grupo alquilo o -X'-R<sup>7</sup>, donde X' es O o S y R<sup>7</sup> es un grupo hidrocarbilo de 1 a 30 átomos de carbono. Es decir, un sustituyente en la posición  $\beta$  de la cadena puede comprender un grupo éster, tioéster, carbonilo o hidrocarbilo. Cuando R<sup>5</sup> es -C(=O)-R<sup>6</sup>, la estructura puede estar representada por

10



15

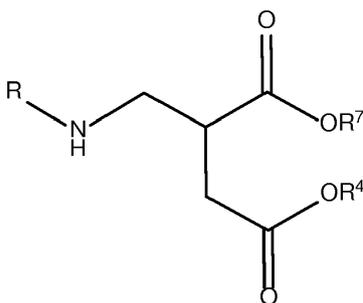
Se entenderá que las estructuras análogas para un éster  $\delta$ -amino están abarcadas; esto puede ser, por ejemplo,



20

Será evidente que cuando R<sup>6</sup> es -X'-R<sup>7</sup>, los materiales serán ésteres o tioésteres de ácido succínico sustituidos. En particular, en una realización, el material puede ser un diéster de ácido metil succínico, con sustitución de amina en el grupo metilo. Los grupos R<sup>4</sup> y R<sup>7</sup> pueden ser iguales o diferentes; en ciertas realizaciones pueden tener independientemente 1 a 30 o 1 a 18 átomos de carbono, como se describe a continuación para R<sup>4</sup>. En ciertas realizaciones, el material puede estar representado por la estructura

25

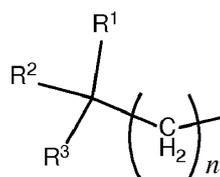


30

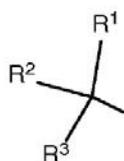
En ciertas realizaciones, el material será o comprenderá un éster dihidrocarbilo del ácido 2-((hidrocarbilo) -aminometil succínico (que también puede denominarse un succinato de dihidrocarbilo 2-((hidrocarbilo)aminometilo).

En las estructuras anteriores, el sustituyente hidrocarbilo R en el nitrógeno de la amina puede comprender un grupo hidrocarbilo de al menos 3 átomos de carbono con una ramificación en la posición 1 o 2 (es decir,  $\alpha$  o  $\beta$ ) de la cadena hidrocarbilo (no debe confundirse con la ubicación  $\alpha$  o  $\beta$  del grupo éster, arriba). Tal grupo hidrocarbilo ramificado R puede estar representado por la fórmula parcial

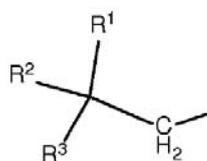
35



5 donde el enlace de la derecha representa el punto de unión al átomo de nitrógeno. En esta estructura parcial, n es 0 o 1, R<sup>1</sup> es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> pueden ser independientemente grupos hidrocarbilo o juntos pueden formar una estructura carboxilica. Los grupos hidrocarbilo pueden ser alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, o mezclas de los mismos. Cuando n es 0, la ramificación está en la posición 1 o α del grupo. Cuando n es 1, la ramificación está en la posición 2 o β. Si R<sup>4</sup>, arriba, es metilo, entonces n puede en algunas realizaciones ser 0.



ramificación 1 o α



ramificación 2 o β

10 Puede, por supuesto, ramificarse tanto en la posición 1 como en la posición 2. La unión a una estructura cíclica debe considerarse ramificación:



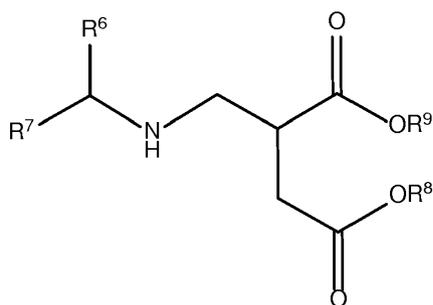
(un tipo de ramificación 1 o α)

15 El sustituyente hidrocarbilo ramificado R en el nitrógeno de la amina puede incluir grupos tales como isopropilo, ciclopropilo, sec-butilo, isobutilo, t-butilo, 1-etilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, neopentilo, ciclohexilo, 4-heptilo, 2-etil-1-hexilo (comúnmente conocido como 2-etilhexilo), t-octilo (por ejemplo, 1,1-dimetil-1-hexilo), 4-heptilo, 2-propilheptilo, adamantilo y α-metilbencilo.

20 En las estructuras anteriores, R<sup>4</sup>, la porción de residuo de alcohol, puede tener 1 a 30 o 1 a 18 o 1 a 12 o 2 a 8 átomos de carbono. Puede ser un grupo hidrocarbilo o un grupo hidrocarburo. Puede ser alifático, cicloalifático, alifático ramificado o aromático. En ciertas realizaciones, el grupo R<sup>4</sup> puede ser metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, n-hexilo, ciclohexilo, iso-octilo o 2-etilhexilo. Si R<sup>4</sup> es metilo, entonces el grupo R, el sustituyente hidrocarbilo en el nitrógeno, a menudo puede tener una ramificación en la posición 1. En otras realizaciones, el grupo R<sup>4</sup> puede ser un grupo que contiene éter. Por ejemplo, puede ser un grupo que contiene éter o un grupo que contiene poliéter que puede contener, por ejemplo, 2 a 120 átomos de carbono junto con átomos de oxígeno que representan la funcionalidad del éter.

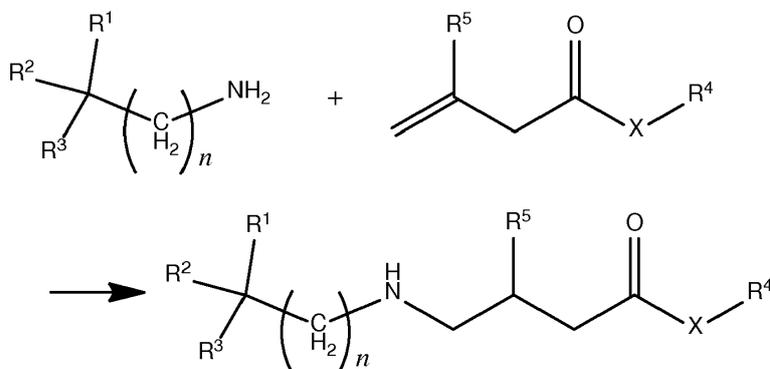
30 En otra realización, R<sup>4</sup> puede ser un grupo alquilo que contiene hidroxilo o un grupo alquilo que contiene polihidroxilo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono. Tales materiales pueden basarse en un diol tal como etilenglicol o propilenglicol, uno de cuyos grupos hidroxilo puede hacerse reaccionar para formar el enlace éster, dejando un grupo alquilo no esterificado. Otro ejemplo de un material puede ser la glicerina, que, después de la condensación, puede dejar uno o dos grupos hidroxilo. Otros materiales polihidroxílicos incluyen pentaeritritol y trimetilolpropano. Opcionalmente, uno o más de los grupos hidroxilo pueden hacerse reaccionar para formar un éster o un tioéster. En una realización, uno o más de los grupos hidroxilo dentro de R<sup>4</sup> pueden condensarse o unirse a un grupo adicional para formar una especie puenteada.

40 En una realización, la amina puede estar representada por la estructura



en donde  $R^6$  y  $R^7$  son independientemente grupos alquilo de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono y  $R^8$  y  $R^9$  son independientemente grupos alquilo de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono.

5 Los materiales de  $\gamma$ -aminoéster o  $\gamma$ -aminotioéster sustituidos con N-hidrocarbilo divulgados en este documento pueden prepararse mediante la adición de Michael de una amina primaria, que típicamente tiene un grupo hidrocarbilo ramificado como se describió anteriormente, con un éster o tioéster etilénicamente insaturado del tipo descrito más arriba. La insaturación etilénica, en este caso, estaría entre los átomos de carbono  $\beta$  y  $\gamma$  del éster. Así, la reacción puede ocurrir, por ejemplo, como



15 donde los grupos X y R son como se definieron anteriormente. En una realización, el éster etilénicamente insaturado puede ser un éster de ácido itacónico. En esta estructura, n puede ser 0 o 1,  $R^1$  puede ser hidrógeno o un grupo hidrocarbilo,  $R^2$  y  $R^3$  pueden ser independientemente grupos hidrocarbilo o juntos forman una estructura carbocíclica, X es O o S,  $R^4$  puede ser un grupo hidrocarbilo de 1 a 30 átomos de carbono y  $R^5$  pueden ser hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o un grupo representado por  $-C(=O)-R^6$  donde  $R^6$  es hidrógeno, un grupo alquilo o  $-X'-R^7$ , donde X' es O o S y  $R^7$  es un grupo hidrocarbilo de 1 a 30 átomos de carbono. En una realización, el reactivo de amina no es una amina primaria de hidrocarbilo terciario (por ejemplo, t-alquilo), es decir, n no es cero mientras  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son cada uno grupos hidrocarbilo.

20 La amina que puede reaccionar para formar el producto de adición de Michael anterior puede ser una amina primaria, de modo que el producto resultante será una amina secundaria, que tiene un sustituyente R ramificado como se describió anteriormente y el nitrógeno también está unido al resto de la molécula.

30 Los materiales de  $\delta$ -aminoéster o de  $\delta$ -aminotioéster sustituidos con N-hidrocarbilo divulgados en este documento pueden prepararse por aminación reductora de los ésteres de ácidos carboxílicos sustituidos con 5-oxi o ácidos tiocarboxílicos sustituidos con 5-oxi. También se pueden preparar por aminación de los ésteres de ácidos carboxílicos sustituidos con 5 halógenos o ácidos tiocarboxílicos sustituidos con 5 halógenos, o por aminación reductora de los ésteres de ácidos hexanodíicos sustituidos con 2 amino, o por alquilación de los ésteres de ácidos 2-aminohexanodíicos.

35 Puede encontrarse una descripción más detallada del éster  $\gamma$ -amino N-sustituido y detalles de su síntesis en WO2014/074335, Lubrizol, 15 de mayo de 2014. Puede encontrarse una descripción más detallada del éster  $\delta$ -amino N-sustituido y detalles de su síntesis. se encuentra en la solicitud PCT PCT/US2015/027958, Lubrizol, presentada el 28 de abril de 2015, que se publicó como WO2015/171356, y reivindica prioridad de US 61/989306, presentada el 6 de mayo de 2014.

40 La amina, de cualquier tipo, reaccionará para neutralizar los grupos ácidos en el componente de éster de fósforo, que comprenderá el éster de pirofosfato como se describió anteriormente, así como cualquier éster de ortofosfato que pueda estar presente.

## Cantidad de sal de amina

La cantidad de la sal de amina de fosfato de alquilo sustancialmente libre de azufre en la composición lubricante es de 0.01 a 5 por ciento en peso. Esta cantidad se refiere a la cantidad total de la sal o sales de fosfato amina, de cualquier estructura, tanto ortofosfato como pirofosfato (entendiendo que al menos el 30 por ciento en moles de los átomos de fósforo están en una estructura de sal de alquil pirofosfato). Las cantidades de las sales de fosfato amina en la estructura de pirofosfato pueden calcularse fácilmente a partir de ellas. Las cantidades alternativas de la sal de amina de fosfato de alquilo pueden ser del 0.2 al 3 por ciento, o del 0.2 al 1.2 por ciento, o del 0.3 al 1.0 por ciento, o del 0.5 al 2 por ciento, o del 0.6 al 1.7 por ciento, o del 0.6 al 1.5 por ciento, o del 0.7 al 1.2 por ciento en peso, o 1.0 a 1.7 por ciento en peso. La cantidad puede ser adecuada para proporcionar fósforo a la formulación lubricante en una cantidad de 200 a 3000 partes por millón en peso (ppm), 400 a 2000 ppm, o 300 a 2000, o 300 a 500 ppm, o 300 a 1.000 ppm 600 a 1500 ppm, o 700 a 1100 ppm, o 900 a 1900, o 1100 a 1800 ppm, o 1300 a 1600 ppm.

## Otros componentes

Las formulaciones lubricantes descritas en el presente documento contendrán además agentes de presión extrema, incluyen agentes de presión extrema que contienen azufre y agentes EP que contienen clorosulfuro. Ejemplos de tales agentes EP incluyen sulfuros y polisulfuros orgánicos tales como dibencildisulfuro, bis-(clorobencil)disulfuro, tetrasulfuro de dibutilo, éster metílico sulfurado de ácido oleico, alquilfenol sulfurado, dipenteno sulfurado, terpeno sulfurado y aductos de Diels-Alder sulfurados; hidrocarburos fosforados tales como el producto de reacción de sulfuro de fósforo con trementina u oleato de metilo; tiocarbamatos metálicos tales como dioctilditiocarbamato de zinc; las sales de zinc de un ácido fosforoditioico; sales de amina de ácidos alquil y dialquifosfóricos que contienen azufre, que incluyen, por ejemplo, la sal de amina del producto de reacción de un ácido dialquilditiofosfórico con óxido de propileno; derivados de ácido ditiocarbámico; y mezclas de los mismos. La cantidad de agente de presión extrema, si está presente, puede ser 0.1% a 10%, o 0.5% a 10%, o 1% a 7%, o 2% a 6%, o 3% a 5%, o 4% a 5% por peso.

Otro aditivo que estará presente es un inhibidor de corrosión que comprende un compuesto de tiadiazol. En una realización, el compuesto de tiadiazol comprende una forma soluble en aceite de dimercaptotiadiazol (DMTD), que puede usarse como un inhibidor de corrosión de cobre. Los materiales que pueden ser materiales de partida para la preparación de formas solubles en aceite del núcleo de dimercaptotiadiazol pueden incluir 2,5-dimercapto-[1,3,4]-tiadiazol, 3,5-dimercapto-[1,2,4]-tiadiazol, 3,4-dimercapto-[1,2,5]-tiadiazol y 4,-5-dimercapto-[1,2,3]-tiadiazol. De estos, el más fácilmente disponible es 2,5-dimercapto-[1,3,4]-tiadiazol. Se pueden usar diversos 2,5-bis (hidrocarburo ditio)-1,3,4-tiadiazoles y 2-hidrocarburoditio-5-mercapto-[1,3,4]-tiadiazoles. El grupo hidrocarburo puede ser alifático o aromático, que incluye cíclico, alicíclico, aralquilo, arilo y alcarilo. De manera similar, los ésteres carboxílicos de DMTD son conocidos y pueden usarse, al igual que los productos de condensación de ácidos monocarboxílicos alifáticos alfa halogenados con DMTD o productos obtenidos haciendo reaccionar DMTD con un aldehído y una diarilamina en proporciones molares de aproximadamente 1:1:1 a aproximadamente 1:4:4. Los materiales DMTD también pueden estar presentes como sales tales como sales de amina. En otras realizaciones, el compuesto DMTD puede ser el producto de reacción de un alquilfenol con un aldehído tal como formaldehído y un dimercaptotiadiazol. Otra forma útil de DMTD soluble en aceite se obtiene haciendo reaccionar DMTD con un dispersante soluble en aceite, tal como un dispersante de succinimida o un dispersante de éster succínico. La cantidad del compuesto DMTD, si está presente, puede ser del 0.01 al 5 por ciento en peso de la composición, dependiendo en parte de la identidad del compuesto particular, por ejemplo, del 0.01 al 1 por ciento, o del 0.02 al 0.4 o del 0.03 al 0.1 por ciento en peso. Alternativamente, si el DMTD se hace reaccionar con un dispersante que contiene nitrógeno, el peso total del producto combinado puede ser significativamente mayor para impartir la misma química DMTD activa; por ejemplo, 0.1 a 5 por ciento, o 0.2 a 2 o 0.3 a 1 o 0.4 a 0.6 por ciento en peso.

## Detergente

Las formulaciones lubricantes descritas en el presente documento pueden contener opcionalmente un detergente de metal alcalinotérreo, que puede estar opcionalmente sobrebásificado. Los detergentes, cuando están sobrebásificados, también pueden denominarse sales sobrebásificadas o superbasificadas. En general, son sistemas newtonianos homogéneos que tienen un contenido de metal en exceso al que estaría presente para la neutralización de acuerdo con la estequiometría del metal y el anión detergente. La cantidad de exceso de metal se expresa comúnmente en términos de relación de metal, es decir, la relación de los equivalentes totales del metal a los equivalentes del compuesto orgánico ácido. Los materiales sobrebásificados pueden prepararse haciendo reaccionar un material ácido (tal como dióxido de carbono) con un compuesto orgánico ácido, un medio de reacción inerte (por ejemplo, aceite mineral), un exceso estequiométrico de una base metálica y un promotor tal como un fenol o alcohol. El material orgánico ácido normalmente tendrá un número suficiente de átomos de carbono, para proporcionar solubilidad en aceite.

Los detergentes sobrebásificados pueden caracterizarse por el Número de Base Total (TBN, ASTM D2896), la cantidad de ácido fuerte necesaria para neutralizar toda la basicidad del material, expresada en mg de KOH por gramo de muestra. Dado que los detergentes sobrebásificados se proporcionan comúnmente en una forma que contiene aceite diluyente, para el propósito de este documento, el TBN se debe volver a calcular para una base sin aceite

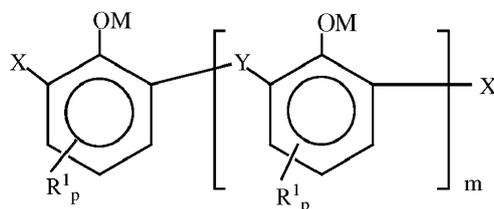
dividiendo por la fracción del detergente (como se suministra) que no es aceite. Algunos detergentes útiles pueden tener un TBN de 100 a 800, o de 150 a 750, o de 400 a 700.

5 Si bien los compuestos metálicos útiles para fabricar las sales metálicas básicas son generalmente cualquier compuesto metálico del Grupo 1 o Grupo 2 (versión CAS de la Tabla Periódica de los Elementos), la tecnología divulgada típicamente usará una tierra alcalina tal como Mg, Ca o Ba, típicamente Mg o Ca, y a menudo calcio. La porción aniónica de la sal puede ser hidróxido, óxido, carbonato, borato o nitrato.

10 En una realización, el lubricante puede contener un detergente sulfonato sobrebasificado. Los ácidos sulfónicos adecuados incluyen ácidos sulfónicos y tiosulfónicos, que incluyen compuestos aromáticos o cicloalifáticos mono o polinucleares. Ciertos sulfonatos solubles en aceite pueden ser representados por  $R^2-T-(SO_3^-)_a$  o  $R^3-(SO_3^-)_b$ , donde a y b son cada uno al menos uno; T es un núcleo cíclico tal como benceno o tolueno;  $R^2$  es un grupo alifático tal como alquilo, alqueno, alcoxi o alcoxi-alquilo; (R)-T contiene típicamente un total de al menos 15 átomos de carbono; y  $R^3$  es un grupo hidrocarbilo alifático que contiene típicamente al menos 15 átomos de carbono. Los grupos T,  $R^2$  y  $R^3$  también pueden contener otros sustituyentes inorgánicos u orgánicos. En una realización, el detergente de sulfonato puede ser un detergente de alquilbencenosulfonato predominantemente lineal que tiene una relación de metal de al menos 8 como se describe en los párrafos [0026] a [0037] de la Solicitud de Patente US 2005065045. En algunas realizaciones, el grupo alquilo lineal puede estar unido al anillo de benceno en cualquier lugar a lo largo de la cadena lineal del grupo alquilo, pero a menudo en la posición 2, 3 o 4 de la cadena lineal, y en algunos casos predominantemente en la posición 2.

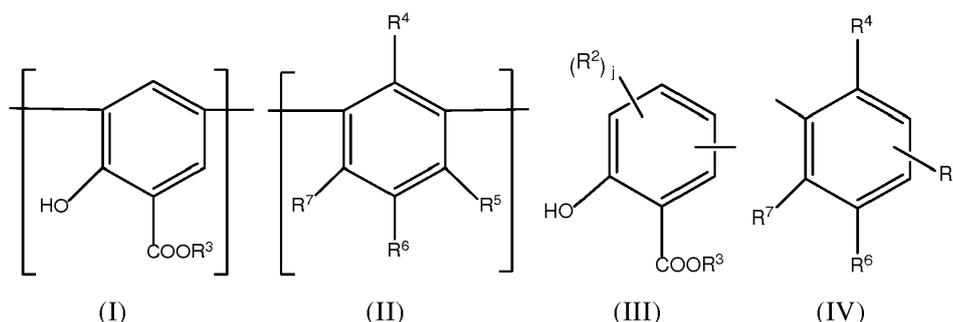
25 Otro material sobrebasificado es un detergente de fenato sobrebasificado. Los fenoles útiles en la fabricación de detergentes de fenato pueden estar representados por  $(R^1)_a-Ar-(OH)_b$ , donde  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo alifático de 4 a 400 o de 6 a 80 o de 6 a 30 o de 8 a 25 o de 8 a 15 átomos de carbono; Ar es un grupo aromático tal como benceno, tolueno o naftaleno; a y b son cada uno al menos uno, la suma de a y b es hasta el número de hidrógenos desplazables en el núcleo aromático de Ar, tal como 1 a 4 o 1 a 2. Típicamente, hay un promedio de al menos 8 átomos de carbono alifáticos proporcionados por los grupos  $R^1$  para cada compuesto fenólico. Los detergentes con fenato también se proporcionan a veces como especies con puentes de azufre.

30 En una realización, el material sobrebasificado puede ser un detergente saligenina sobrebasificado. Un ejemplo general de tal derivado de saligenina puede ser representado por la fórmula



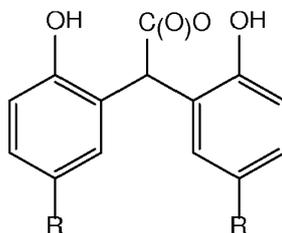
35 donde X es  $-CHO$  o  $-CH_2OH$ , Y es  $-CH_2-$  o  $-CH_2OCH_2-$ , y los grupos  $-CHO$  típicamente comprenden al menos 10 por ciento en moles de los grupos X y Y; M es hidrógeno, amonio o una valencia de un ion metálico (es decir, si M es multivalente, una de las valencias queda satisfecha por la estructura ilustrada y otras valencias son satisfechas por otras especies, tal como los aniones o por otra instancia de la misma estructura),  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo de 1 a 60 átomos de carbono, m es 0 a típicamente 10, y cada p es independientemente 0, 1, 2 o 3, siempre que al menos un anillo aromático contenga un sustituyente  $R^1$  y que el número total de átomos de carbono en todos los grupos  $R^1$  es al menos 7. Cuando m es 1 o mayor, uno de los grupos X puede ser hidrógeno. Los detergentes de saligenina se divulgan con mayor detalle en la Patente U.S. 6,310,009, con especial referencia a sus métodos de síntesis (Columna 8 y Ejemplo 1) y cantidades preferidas de las diversas especies de X y Y (Columna 6).

45 Los detergentes de Salixarato son materiales sobrebasificados que pueden estar representados por un compuesto que comprende al menos una unidad de fórmula (I) o fórmula (II) y cada extremo del compuesto tiene un grupo terminal de fórmula (III) o (IV):



tales grupos están enlazados por grupos A de enlace divalentes, que pueden ser iguales o diferentes. En las fórmulas (I)-(IV)  $R^3$  es hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o una valencia de un ion metálico;  $R^2$  es hidroxilo o un grupo hidrocarbilo, y  $j$  es 0, 1 o 2;  $R^6$  es hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o un grupo hidrocarbilo hetero-sustituido;  $R^4$  es hidroxilo y  $R^5$  y  $R^7$  son independientemente hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o un grupo hidrocarbilo hetero-sustituido, o bien  $R^5$  y  $R^7$  son ambos hidroxilo y  $R^4$  es hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o un grupo hidrocarbilo hetero-sustituido; con la condición de que al menos uno de  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  y  $R^7$  sea hidrocarbilo que contenga al menos 8 átomos de carbono; y en donde las moléculas en promedio contienen al menos una de las unidades (I) o (III) y al menos una de las unidades (II) o (IV) y la relación del número total de unidades (I) y (III) a el número total de unidades de (II) y (IV) en la composición es 0.1:1 a 2:1. El grupo "A" de puente divalente, que puede ser igual o diferente en cada aparición, incluye  $-CH_2-$  y  $-CH_2OCH_2-$ , cualquiera de los cuales puede derivarse del formaldehído o un equivalente de formaldehído (por ejemplo, paraform, formalina). Los derivados de Salixarato y los métodos de su preparación se describen con mayor detalle en la patente U.S. número 6.200.936 y la publicación PCT WO 01/56968. Se cree que los derivados del salixarato tienen una estructura predominantemente lineal, en lugar de macrocíclica, aunque ambas estructuras están destinadas a ser abarcadas por el término "salixarato".

Los detergentes de glioxilato son materiales sobrebasificados similares que se basan en un grupo aniónico que, en una realización, puede tener la estructura



en donde cada R es independientemente un grupo alquilo que contiene al menos 4 u 8 átomos de carbono, con la condición de que el número total de átomos de carbono en todos estos grupos R sea al menos 12 o 16 o 24. Alternativamente, cada R puede ser un sustituyente de polímero olefínico. Los detergentes glioxílicos sobrebasificados y sus métodos de preparación se divulgan con mayor detalle en la patente U.S. 6,310,011 y las referencias citadas en la misma.

El detergente sobrebasificado también puede ser un salicilato sobrebasificado, por ejemplo, una sal de calcio de un ácido salicílico sustituido. Los ácidos salicílicos pueden estar sustituidos con hidrocarbilo en donde cada sustituyente contiene un promedio de al menos 8 átomos de carbono por sustituyente y 1 a 3 sustituyentes por molécula. Los sustituyentes pueden ser sustituyentes de polialqueno. En una realización, el grupo sustituyente hidrocarbilo contiene de 7 a 300 átomos de carbono y puede ser un grupo alquilo que tiene un peso molecular de 150 a 2000. Los detergentes de salicilato sobrebasificados y sus métodos de preparación se divulgan en las patentes U.S. 4,719,023 and 3,372,116.

Otros detergentes sobrebasificados pueden incluir detergentes sobrebasificados que tienen una estructura base de Mannich, como se divulga en la Patente U.S. 6,569,818.

En ciertas realizaciones, los sustituyentes hidrocarbilo en anillos aromáticos sustituidos con hidroxilo en los detergentes anteriores (por ejemplo, fenato, saligenina, salixarato, glioxilato o salicilato) están libres o sustancialmente libres de grupos hidrocarbilo alifáticos  $C_{12}$  (por ejemplo, menos del 1%, 0.1%, o 0.01% en peso de los sustituyentes son grupos hidrocarbilo alifáticos  $C_{12}$ ). En algunas realizaciones, tales sustituyentes hidrocarbilo contienen al menos 14 o al menos 18 átomos de carbono.

La cantidad del detergente sobrebasificado, si está presente en las formulaciones de la presente tecnología, es típicamente al menos 0.1 por ciento en peso sin aceite, tal como 0.2 a 3 o 0.25 a 2, o 0.3 a 1.5 por ciento en peso, o alternativamente al menos 0.6 por ciento en peso, como 0.7 a 5 por ciento en peso o 1 a 3 por ciento en peso. Alternativamente expresado, el detergente puede estar en una cantidad suficiente para proporcionar 0 a 500, o 0 a 100, o 1 a 50 partes por millón en peso de metal alcalinotérreo. Puede estar presente un solo detergente o múltiples detergentes.

Modificador de viscosidad

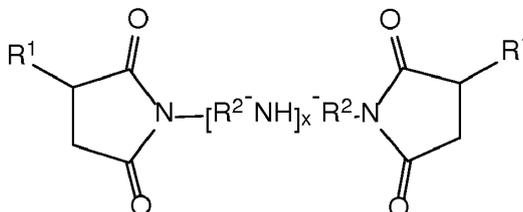
Otro material que puede estar presente opcionalmente es un modificador de la viscosidad. Los modificadores de viscosidad (VM) y los modificadores de viscosidad dispersante (DVM) son bien conocidos. Ejemplos de VM y DVM pueden incluir polimetacrilatos, poliacrilatos, poliolefinas, copolímeros de vinil aromático-dieno hidrogenados (por ejemplo, estireno-butadieno, estireno-isopreno), copolímeros de estireno-éster maleico y sustancias poliméricas similares, incluidos homopolímeros, copolímeros y copolímeros de injerto, incluyendo polímeros que tienen estructuras lineales, ramificadas o similares a estrellas. El DVM puede comprender un polímero de metacrilato que contiene

5 nitrógeno o un polímero de olefina que contiene nitrógeno, por ejemplo, un polímero de metacrilato que contiene nitrógeno derivado de metacrilato de metilo y dimetilaminopropilamina. El DVM puede comprender alternativamente un copolímero con unidades derivadas de una  $\alpha$ -olefina y unidades derivadas de un ácido o anhídrido carboxílico, tal como anhídrido maleico, en parte esterificado con un alcohol primario ramificado y en parte reaccionado con un compuesto que contiene amina.

10 Ejemplos de VM, DVM y sus tipos químicos disponibles comercialmente pueden incluir los siguientes: poliisobutilenos (tal como Indopol™ de BP Amoco o Parapol™ de ExxonMobil); copolímeros de olefina (tales como Lubrizol® 7060, 7065 y 7067, y Lucant® HC-40, HC-100, HC-2000, HC-1100 y HC-600 de Lubrizol); copolímeros de estireno-dieno hidrogenados (tales como Shellvis™ 40 y 50, de Shell y LZ® 7308, y 7318 de Lubrizol); copolímeros de estireno/maleato, que son copolímeros dispersantes (tales como LZ® 3702 y 3715 de Lubrizol); polimetacrilatos, algunos de los cuales tienen propiedades dispersantes (tales como los de la serie Viscoplex™ de RohMax, la serie Hitec™ de mejoradores del índice de viscosidad de Afton, y LZ® 7702, LZ® 7727, LZ® 7725 y LZ® 7720C de Lubrizol); polímeros de olefina-injerto-polimetacrilato (tal como Viscoplex™ 2-500 y 2-600 de RohMax); polialfa olefinas (tales como SpectroSyn™ 100 y SpectroSyn™ 40); polialfa olefinas de metaloceno tales como SpectroSyn Elite 65, SpectroSyn Elite 150 y SpectroSyn Elite 300); y polímeros en estrella de poliisopreno hidrogenado (tal como Shellvis™ 200 y 260, de Shell). Los modificadores de la viscosidad que se pueden usar se describen en las patentes U.S. 5,157,088, 5,256,752 y 5,395,539. Las VM y/o DVM pueden usarse en el fluido funcional a una concentración de hasta 50% o hasta 20% en peso, dependiendo de la aplicación. Se pueden usar concentraciones del 1 al 20%, o del 1 al 20% o del 3 al 10%, o alternativamente del 10 al 20%, del 20 al 40%, o del 20 al 30%, o del 20% al 50% en peso.

#### Dispersante

25 Otro material que puede estar presente opcionalmente es un dispersante. Los dispersantes son bien conocidos en el campo de los lubricantes e incluyen principalmente lo que se conoce como dispersantes sin cenizas y dispersantes poliméricos. Los dispersantes sin cenizas se denominan así porque, tal como se suministran, no contienen metal y, por lo tanto, normalmente no contribuyen a la ceniza sulfatada cuando se agregan a un lubricante. Sin embargo, pueden, por supuesto, interactuar con metales ambientales una vez que se agregan a un lubricante que incluye especies que contienen metales. Los dispersantes sin cenizas se caracterizan por un grupo polar unido a una cadena de hidrocarburos de peso molecular relativamente alto. Los dispersantes sin cenizas típicos incluyen alquénil succinimidas de cadena larga N-sustituidas, que tienen una variedad de estructuras químicas que incluyen típicamente



35 donde cada  $R^1$  es independientemente un grupo alquilo, frecuentemente un grupo poliisobutileno con un peso molecular ( $M_n$ ) de 500-5000 basado en el precursor de poliisobutileno, y  $R^2$  son grupos alquilenos, comúnmente grupos etileno ( $C_2H_4$ ). Tales moléculas se derivan comúnmente de la reacción de un agente de acilación de alquénilo con una poliamina, y es posible una amplia variedad de enlaces entre las dos unidades estructurales además de la estructura de imida simple mostrada anteriormente, que incluye una variedad de amidas y sales de amonio cuaternario. En la estructura anterior, la porción de amina se muestra como una alquilenpoliamina, aunque también se pueden usar otras mono y poliaminas alifáticas y aromáticas. Además, es posible una variedad de modos de enlace de los grupos  $R^1$  sobre la estructura de imida, incluidos diversos enlaces cíclicos. La relación de los grupos carbonilo del agente acilante a los átomos de nitrógeno de la amina puede ser 1:0.5 a 1:3, y en otros casos 1:1 a 1:2.75 o 1:1.5 a 1:2.5. Los dispersantes de succinimida se describen más detalladamente en las patentes U.S. 4,234,435 y 3,172,892 y en el documento EP 0355895.

50 Otra clase de dispersante sin cenizas son los ésteres de alto peso molecular. Estos materiales son similares a las succinimidas descritas anteriormente, excepto que pueden verse como preparadas por reacción de un agente de acilación de hidrocarbilo y un alcohol alifático polihídrico tal como glicerol, pentaeritritol o sorbitol. Tales materiales se describen con más detalle en la patente U.S. 3,381,022.

55 Otra clase de dispersante sin cenizas son las bases de Mannich. Estos son materiales formados por la condensación de un fenol sustituido con alquilo de mayor peso molecular, una alquilenpoliamina y un aldehído tal como el formaldehído. Se describen con más detalle en la Patente U.S. 3,634,515.

Otros dispersantes incluyen aditivos dispersantes poliméricos, que pueden ser polímeros basados en hidrocarburos que contienen funcionalidad polar para impartir características de dispersión al polímero.

Los dispersantes también pueden tratarse posteriormente mediante reacción con cualquiera de una variedad de agentes. Entre estos se encuentran urea, tiourea, dimercaptotiadiazoles, disulfuro de carbono, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, anhídridos succínicos sustituidos con hidrocarburos, nitrilos, epóxidos, compuestos de boro y compuestos de fósforo. Las referencias que detallan tal tratamiento se listan en la Patente U.S. 4,654,403.

La cantidad del dispersante en un lubricante completamente formulado de la presente tecnología puede ser al menos 0.1% de la composición lubricante, o al menos 0.3% o 0.5% o 1%, y en ciertas realizaciones como máximo 9% u 8% o 6 % o con frecuencia 4% o 3% o 2% en peso.

Agente antidesgaste.

La composición lubricante opcionalmente contiene además al menos un agente antidesgaste (distinto del compuesto de la invención). Ejemplos de agentes antidesgaste adecuados incluyen compuestos de titanio, tartratos, tartrimidas, sales de aminas solubles en aceite de compuestos de fósforo, olefinas sulfuradas, dihidrocarbilo-ditiofosfatos de metal (tales como dialquilditiofosfatos de zinc [ZDDP]), fosfitos (tales como dibutilfosfito), fosfonatos, compuestos que contienen tiocarbamato, tales como ésteres de tiocarbamato, tiocarbamatos acoplados a alquileo, disulfuros de bis (S-alquilditio-carbanilo) y sales de aminas de fósforo solubles en aceite.

El agente antidesgaste puede incluir en una realización un tartrato o tartrimida como se divulga en la publicación internacional WO 2006/044411 o la patente canadiense CA 1 183 125. El tartrato o tartrimida puede contener grupos alquil-éster, donde la suma de átomos de carbono en los grupos alquilo son al menos 8. El agente antidesgaste puede en una realización, incluir un citrato como se divulga en la solicitud de patente U.S. 20050198894.

En una realización, el agente antidesgaste de sal de amina de fósforo soluble en aceite incluye una sal de amina de un éster de ácido de fósforo o mezclas de los mismos. La sal de amina de un éster de ácido de fósforo incluye ésteres de ácido fosfórico y sus sales de amina, ésteres de ácido dialquilditiofosfórico y sus sales de amina; fosfitos; y sales de amina de ésteres, éteres y amidas carboxílicos que contienen fósforo; di o triésteres sustituidos con hidroxilo de ácido fosfórico o tiofosfórico y sus sales de amina; di o triésteres sustituidos con hidroxilo fosforilados de ácido fosfórico o tiofosfórico y sus sales de amina; y mezclas de los mismos. La sal de amina de un éster de ácido de fósforo se puede usar sola o en combinación.

En una realización, la sal de amina de fósforo soluble en aceite incluye compuestos de sal de amina parcial-sal de metal parcial o mezclas de los mismos. En una realización, el compuesto de fósforo incluye además un átomo de azufre en la molécula.

Ejemplos del agente antidesgaste pueden incluir un compuesto de fósforo no iónico (típicamente compuestos que tienen átomos de fósforo con un estado de oxidación de +3 o +5). En una realización, la sal de amina del compuesto de fósforo puede ser sin cenizas, es decir, sin metal (antes de mezclarse con otros componentes). La sal de amina del compuesto de fósforo puede ser una sal como se divulga en la patente U.S. No. 3,197,405 (que contiene azufre), o en la solicitud de patente U.S. 2010/0016188 (sin azufre).

En una realización, la sal de hidrocarbilo amina de un éster de ácido alquifosfórico es el producto de reacción de un ácido alquil fosfórico C14 a C18 con Primene 81R™ (producido y vendido por Rohm & Haas, o Dow Chemicals) que es una mezcla de aminas primarias de alquilo terciario C11 a C14.

Ejemplos de sales de hidrocarbilo amina de ésteres de ácido dialquilditiofosfórico incluyen los productos de reacción de ácidos isopropilo, metil-amilo (4-metil-2-pentilo o mezclas de los mismos), 2-etilhexilo, heptilo, octilo o nonil-ditiofosfórico con etilendiamina, morfolina, o Primene 81 R™, y mezclas de los mismos.

Los agentes antidesgaste que no contienen fósforo incluyen los ésteres de borato (incluidos los epóxidos borados), boratos de sodio, boratos de potasio, compuestos de ditio-carbamato, compuestos que contienen molibdeno y olefinas sulfuradas.

El agente antidesgaste (distinto del compuesto de la invención) puede estar presente en una cantidad tal que la relación molar de sal de amina de fosfato de alquilo libre de azufre a agente antidesgaste adicional puede ser de 1:1 a 1:5, o 1:1 a 5:1, o 1:1 a 1:4, o 1:1 a 4:1, o 1:1 a 1:2, o 1:1 a 2:1.

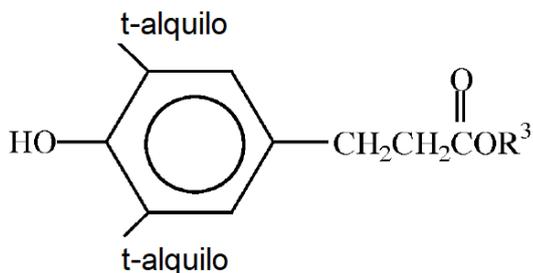
Otros componentes convencionales

También se pueden incluir otros componentes convencionales. Ejemplos incluyen modificadores de fricción, que son bien conocidos por los expertos en la técnica. Se incluye una lista de modificadores de fricción que se pueden utilizar en las patentes U.S. 4,792,410, 5,395,539, 5,484,543 y 6,660,695. La patente U.S. 5,110,488 DIVULGA sales metálicas de ácidos grasos y especialmente sales de zinc, útiles como modificadores de la fricción. Una lista de modificadores de fricción suplementarios que pueden usarse puede incluir:

fosfitos grasos	aminas grasas alcoxiladas boradas
Amidas de ácidos grasos	sales metálicas de ácidos grasos (continuación)
Epóxidos grasos	olefinas sulfuradas
epóxidos grasos borados	imidazolininas grasas
Aminas grasas	productos de condensación de carboxílico
ésteres de glicerol	ácidos y polialquilenpoliaminas
ésteres de glicerol borados	sales metálicas de alquil salicilatos
aminas grasas alcoxiladas	sales de aminas de ácidos alquilfosfóricos
oxazolininas	alcoholes etoxilados
hidroxialquilamidas	imidazolininas
tartratos de dialquilo	fosfonatos grasos de polihidroxilaminas terciarias
compuestos de molibdeno	y mezclas de dos o más de los mismos.

La cantidad de modificador de fricción, si está presente, puede ser 0.05 a 5 por ciento en peso, o 0.1 a 2 por ciento, o 0.1 a 1.5 por ciento en peso, o 0.15 a 1 por ciento, o 0.15 a 0.6 por ciento, o 0.5 a 2 por ciento, o 1 a 3 por ciento.

5 Otro componente opcional puede ser un antioxidante. Los antioxidantes abarcan antioxidantes fenólicos, que pueden ser antioxidantes fenólicos impedidos, una o ambas posiciones orto en un anillo fenólico están ocupadas por grupos voluminosos tales como el t-butilo. La posición para también puede estar ocupada por un grupo hidrocarbilo o un grupo que une dos anillos aromáticos. En ciertas realizaciones, la posición para está ocupada por un grupo que contiene éster, tal como, por ejemplo, un antioxidante de la fórmula



15 en donde R<sup>3</sup> es un grupo hidrocarbilo tal como un grupo alquilo que contiene, por ejemplo, 1 a 18 o 2 a 12 o 2 a 8 o 2 a 6 átomos de carbono; y t-alquilo puede ser t-butilo. Tales antioxidantes se describen con mayor detalle en la Patente U.S. 6,559,105.

20 Los antioxidantes también incluyen aminas aromáticas. En una realización, un antioxidante de amina aromática puede comprender una difenilamina alquilada tal como difenilamina nonilada o una mezcla de una difenilamina dinonilada y una monononilada. Si se usa una amina aromática como componente del compuesto de fósforo descrito anteriormente, puede impartir en sí misma cierta actividad antioxidante de tal manera que la cantidad de cualquier antioxidante adicional se pueda reducir o incluso eliminar de manera apropiada.

25 Los antioxidantes también incluyen olefinas sulfuradas tales como mono o disulfuros o mezclas de los mismos. Estos materiales generalmente tienen enlaces de sulfuro de 1 a 10 átomos de azufre, por ejemplo, 1 a 4, o 1 o 2. Los materiales que se pueden sulfurar para formar las composiciones orgánicas sulfuradas de la presente invención incluyen aceites, ácidos grasos y ésteres, olefinas y poliolefinas hechos de los mismos, terpenos o aductos de Diels-Alder. Los detalles de los métodos para preparar algunos de tales materiales sulfurados se pueden encontrar en la patente U.S. Nos. 3,471,404 y 4,191,659.

30 Los compuestos de molibdeno también pueden servir como antioxidantes, y estos materiales también pueden servir en diversas otras funciones, tal como agentes antidesgaste o modificadores de fricción. La patente U.S. 4,285,822 divulga composiciones de aceite lubricante que contienen una composición que contiene molibdeno y azufre preparada combinando un disolvente polar, un compuesto de molibdeno ácido y un compuesto de nitrógeno básico soluble en aceite para formar un complejo que contiene molibdeno y poner en contacto el complejo con disulfuro de carbono para formar la composición que contiene molibdeno y azufre.

Las cantidades típicas de antioxidantes, por supuesto, dependerán del antioxidante específico y su efectividad individual, pero las cantidades totales ilustrativas pueden ser de 0 a 5 por ciento en peso, o de 0.01 a 5 por ciento en peso, o de 0.15 a 4.5 por ciento, o de 0.2 a 4 por ciento, o 0.2 a 1 por ciento o 0.2 a 0.7 por ciento.

Otros materiales que pueden estar presentes incluyen ésteres de tartrato, tartramidas y tartrimidas. Ejemplos incluyen oleil tartrímida (la imida formada a partir de oleilamina y ácido tartárico) y oleil diésteres (de, por ejemplo, alcoholes mixtos C12-16). Otros materiales relacionados que pueden ser útiles incluyen ésteres, amidas e imidas de otros ácidos hidroxicarboxílicos en general, incluidos los ácidos hidroxipolicarboxílicos, por ejemplo, ácidos tales como ácido tartárico, ácido cítrico, ácido láctico, ácido glicólico, ácido hidroxipropiónico, ácido hidroxiglutarico y mezclas de los mismos. Estos materiales también pueden impartir funcionalidad adicional a un lubricante más allá del rendimiento antidesgaste. Estos materiales se describen con mayor detalle en la publicación U.S. 2006-0079413 y la publicación PCT WO2010/077630. Tales derivados de (o compuestos derivados de) un ácido hidroxicarboxílico, si está presente, pueden estar presentes típicamente en la composición lubricante en una cantidad de 0.01 a 5% en peso, o de 0.05 a 5 o 0.1% en peso a 5% en peso, o 0.1 a 1.0 por ciento en peso, o 0.1 a 0.5 por ciento en peso, o 0.2 a 3 por ciento en peso, o mayor que 0.2 por ciento en peso a 3 por ciento en peso.

Otros aditivos que pueden usarse opcionalmente en aceites lubricantes, en sus cantidades convencionales, incluyen agentes depresores del punto de vertimiento, estabilizadores de color y agentes antiespumantes.

La tecnología divulgada proporciona un método para lubricar un dispositivo mecánico, que comprende suministrarle una formulación lubricante como se describe en este documento. El dispositivo mecánico puede comprender un engranaje como en una caja de cambios de un vehículo (por ejemplo, una transmisión manual) o en un eje o diferencial. También puede ser útil en lubricantes para motores, fluidos hidráulicos, fluidos de transmisión, fluidos hidráulicos para tractores, aplicaciones de lubricantes industriales y grasas. Los engranajes lubricados pueden incluir engranajes hipoides en un eje de accionamiento trasero, donde los lubricantes divulgados aquí pueden proporcionar protección contra el desgaste para el funcionamiento bajo condiciones de baja velocidad y alto torque.

Como se usa en el presente documento, el término "producto de condensación" pretende abarcar ésteres, amidas, imidas y otros de tales materiales que pueden prepararse mediante una reacción de condensación de un ácido o un equivalente reactivo de un ácido (por ejemplo, un haluro de ácido, anhídrido, o éster) con un alcohol o una amina, independientemente de si se realiza realmente una reacción de condensación para conducir directamente al producto. Así, por ejemplo, un éster particular puede prepararse mediante una reacción de transesterificación en lugar de directamente mediante una reacción de condensación. El producto resultante todavía se considera un producto de condensación.

La cantidad de cada componente químico descrito se presenta excluyendo cualquier solvente o aceite diluyente, que puede estar presente habitualmente en el material comercial, es decir, sobre una base química activa, a menos que se indique otra cosa. Sin embargo, a menos que se indique otra cosa, cada sustancia química o composición a la que se hace referencia en este documento debe interpretarse como un material de calidad comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados y otros de tales materiales que normalmente se entiende que están presentes en la calidad comercial.

Como se usa en el presente documento, el término "sustituyente hidrocarbilo" o "grupo hidrocarbilo" se usa en su sentido ordinario, que es bien conocido por los expertos en la técnica. Específicamente, se refiere a un grupo que tiene un átomo de carbono directamente unido al resto de la molécula y que tiene un carácter predominantemente hidrocarburo. Ejemplos de grupos hidrocarbilo incluyen:

sustituyentes de hidrocarburos, es decir, sustituyentes alifáticos (por ejemplo, alquilo o alquenilo), alicíclicos (por ejemplo, cicloalquilo, cicloalquenilo) y sustituyentes aromáticos sustituidos con aromáticos, alifáticos y alicíclicos, así como sustituyentes cíclicos en los que el anillo se completa a través de otra porción de la molécula (por ejemplo, dos sustituyentes juntos forman un anillo);

sustituyentes de hidrocarburos sustituidos, es decir, sustituyentes que contienen grupos no hidrocarburos que, en el contexto de esta invención, no alteran la naturaleza predominantemente de hidrocarburo del sustituyente (por ejemplo, halo (especialmente cloro y flúor), hidroxilo, alcoxi, mercapto, alquilmercapto, nitro, nitroso y sulfoxi);

hetero sustituyentes, es decir, sustituyentes que, si bien tienen un carácter predominantemente de hidrocarburo, en el contexto de esta invención, contienen otro tipo de carbono en un anillo o cadena de otra manera compuesto de átomos de carbono y abarcan sustituyentes como piridilo, furilo, tienilo e imidazolilo. Los heteroátomos incluyen azufre, oxígeno y nitrógeno. En general, no más de dos, o no más de uno, sustituyente no hidrocarburo estará presente por cada diez átomos de carbono en el grupo hidrocarbilo; alternativamente, puede no haber sustituyentes no hidrocarburo en el grupo hidrocarbilo.

Se sabe que algunos de los materiales descritos en este documento pueden interactuar en la formulación final, de tal manera que los componentes de la formulación final pueden ser diferentes de los que se agregan inicialmente. Por ejemplo, los iones metálicos (de, por ejemplo, un detergente) pueden migrar a otros sitios ácidos o aniónicos de otras moléculas. Los productos formados de ese modo, incluidos los productos formados al emplear la composición de la presente invención en su uso previsto, pueden no ser susceptibles de una descripción fácil. Sin embargo, todas estas modificaciones y productos de reacción están incluidos dentro del alcance de la presente invención; La presente invención abarca la composición preparada mezclando los componentes descritos anteriormente.

La invención en este documento puede entenderse mejor con referencia a los siguientes ejemplos.

### Ejemplos

Ejemplos 1-3. Se prepara una composición base en mezclas de aceites de polialfaolefina (PAO) de viscosidades equivalentes. La composición base es característica de las que se usarían como lubricante para engranajes de automóviles. Contienen los siguientes componentes (presentados en una base libre de aceite):

Modificadores de la viscosidad (copolímero de alfa olefina y éster maleico)	12.5%
Agentes de presión extrema de olefinas sulfuradas	4.57%
modificador de fricción de tipo amida	0.13%
Agente antiespumante comercial	0.072%
Inhibidor de herrumbre	0.039%
Dispersante de succinimida PIB borado	0.84%
Compuestos de fósforo	como en la tabla de abajo
Aceite de polialfaolefina (PAO) 4 cSt	77.5%
Aceite diluyente	Balance al 100%

Las formulaciones de lubricantes se preparan usando la composición base anterior, para los Ejemplos 1-3 como sigue:

Ejemplo	1*	2**	3	4
Éster de ácido fosfórico / sal de amina antidesgaste	1.66			
Antidesgaste inventivo		1.5	1.5	1.5
Inhibidor de corrosión derivado de tiadiazol	0.15	0.15	0.20	0.30
Conc. de fósforo ppm <sup>c</sup>	1400	1400	1400	1400
KV <sub>100b</sub>	5.5	5.5	5.8	5.8
* Un ejemplo comparativo o de referencia ** El ejemplo 2 contiene un nivel típico de inhibidor de corrosión cSt se refiere a la viscosidad cinemática a 100 ° C, en mm <sup>2</sup> /s Las concentraciones de P son valores objetivo, por formulación.				

Las formulaciones de lubricantes de los Ejemplos 1 a 4 se someten a una prueba de desgaste de cuatro bolas (ASTM D4172) en la que se usa una Máquina de Prueba de Cuatro Bolas para evaluar las características preventivas de desgaste de los fluidos lubricantes. Se hace girar una bola de acero sobre tres bolas sujetas a una tasa de 1200 rpm durante 60 minutos bajo una fuerza de 40 kg a 75 °C. Luego se determina la cicatriz de desgaste promedio de las tres bolas sujetas. Los resultados se indican en la Tabla 1 a continuación. La velocidad de prueba, la duración de la prueba y la carga son consistentes con D4172.

Tabla 1 Resultados de desgaste de cuatro bolas para fluidos de engranajes terminados

Temperatura de aceite de prueba (°C)	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
75°C	0.88	0.49	0.51	0.54
* Todas las cicatrices de desgaste se informan en mm.				

La cicatriz de desgaste informada es el promedio aritmético de los diámetros de cicatriz de desgaste para las tres bolas inferiores en el ensamblaje de cuatro bolas. Como se puede ver en la Tabla 1, la composición lubricante que contiene el aditivo antidesgaste de la invención proporciona un rendimiento mejorado, incluso en presencia de mayores cantidades de inhibidor de corrosión, en comparación con el Ejemplo 1 que contiene un aditivo antidesgaste actual.

5 Como se usa en el presente documento, el término de transición "que comprende", que es sinónimo de "que incluye", "que contiene" o "caracterizado por", es inclusivo o abierto y no excluye elementos adicionales no citados o etapas del método. Sin embargo, en cada citación de "que comprende" en este documento, se pretende que el término también abarque, como realizaciones alternativas, las expresiones "que consiste esencialmente en" y "que consiste en", donde  
10 "que consiste en" excluye cualquier elemento o etapa no especificada y "que consiste esencialmente en" permite la inclusión de elementos o etapas adicionales no citadas que no afectan materialmente las características esenciales o básicas y novedosas de la composición o método bajo consideración. La expresión "que consiste en" o "que consiste esencialmente en", cuando se aplica a un elemento de una reivindicación, tiene la intención de restringir todas las especies del tipo representado por ese elemento, a pesar de la presencia de "que comprende" en otra parte de la  
15 reivindicación.

Si bien se han mostrado ciertas realizaciones y detalles representativos con el fin de ilustrar la invención en cuestión, será evidente para los expertos en esta técnica que se pueden realizar diversos cambios y modificaciones en la misma sin apartarse del alcance de la invención en cuestión. A este respecto, el alcance de la invención está limitado solo  
20 por las siguientes reivindicaciones.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para lubricar un dispositivo mecánico, que comprende:

5 I. suministrar al dispositivo mecánico una composición lubricante que comprende:

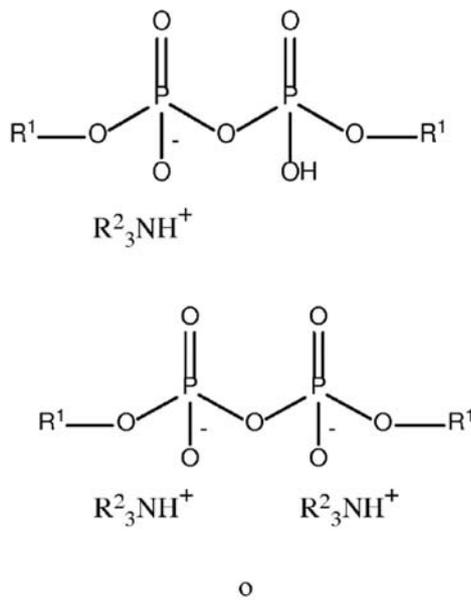
(a) un aceite de viscosidad lubricante;

10 (b) 0.01 a 5 por ciento en peso de una sal de amina de fosfato de alquilo sustancialmente libre de azufre en la que al menos 30 por ciento en moles de los átomos de fósforo están en una estructura de sal de pirofosfato de alquilo; en donde al menos 80 por ciento en moles de los grupos alquilo son grupos alquilo secundarios de 3 a 12 átomos de carbono; y en donde 0 a 5 por ciento en moles de los átomos de O en la sal de amina de fosfato de alquilo están opcionalmente reemplazados por átomos de S;

15 (c) un inhibidor de corrosión que comprende un compuesto de tiadiazol; y

(d) un agente de presión extrema.

20 2. El método de la reivindicación 1, en el que la sal de amina de pirofosfato de alquilo comprende una especie representada por la fórmula (I) o (II):



25 en la que cada R es independientemente un grupo alquilo secundario de 4 a 12 átomos de carbono y cada R<sup>2</sup> es independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo o un grupo que contiene éster, y al menos un grupo R<sup>2</sup> es un grupo hidrocarbilo o un grupo que contiene éster.

30 3. El método de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la composición lubricante comprende además al menos un agente antidesgaste adicional.

35 4. El método de la reivindicación 3, en el que el al menos un agente antidesgaste adicional comprende uno o más de un compuesto de titanio, un tartrato, una tartrimidada, una sal de amina soluble en aceite de un compuesto de fósforo, una olefina sulfurada, un dihidrocarbilo-ditiofosfato de metal, un fosfito, un fosfonato, un compuesto que contiene tiocarbamato o una sal de amina de fósforo soluble en aceite.

5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la sal de amina de alquilfosfato está presente en una cantidad para suministrar un contenido de fósforo de 200 ppm a 3000 ppm.

40 6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el aceite de viscosidad lubricante tiene una viscosidad cinemática a 100 °C por ASTM D445 de 3 a 7.5, o 3.5 a 6, o 3.5 a 5 mm<sup>2</sup>/s o 4.5 a 6 mm<sup>2</sup>/s.

7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el aceite de viscosidad lubricante comprende una poli alfa olefina que tiene una viscosidad cinemática a 100 °C por ASTM D445 de 3 a 7.5.

8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el compuesto de tiadiazol comprende una forma soluble en aceite de dimercaptotiadiazol
- 5 9. El método de la reivindicación 8, en el que la forma soluble en aceite de dimercaptotiadiazol está presente en una cantidad de 0.01 a 5 por ciento en peso.
- 10 10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que opcionalmente comprende además un detergente de metal alcalinotérreo sobrebásificado opcionalmente en una cantidad para proporcionar 0 a 500, o 0 a 100, o 1 a 50 partes por millón en peso de metal alcalinotérreo.
11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 que comprende 0 a 30, o 5 a 15 por ciento en peso de un modificador de índice de viscosidad polimérico.
- 15 12. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el agente de presión extrema está presente en una cantidad de 0.1 a 10% en peso, preferiblemente en el que el agente de presión extrema comprende agentes de presión extrema que contienen azufre o un agente de presión extrema que contiene clorosulfuro.
- 20 13. El método de la reivindicación 1, en el que el dispositivo mecánico comprende un engranaje o un eje.
14. Una composición lubricante para lubricar un dispositivo mecánico, que comprende:
- (a) un aceite de viscosidad lubricante; y
- 25 (b) 0.01 a 5 por ciento en peso de una sal de amina de fosfato de alquilo sustancialmente libre de azufre en la que al menos 30 por ciento en moles de los átomos de fósforo están en una estructura de sal de pirofosfato de alquilo; en donde al menos 80 por ciento en moles de los grupos alquilo son grupos alquilo secundarios de 3 a 12 átomos de carbono, y en donde 0 a 5 por ciento en moles de los átomos de O en la sal de amina de fosfato de alquilo están opcionalmente reemplazados por átomos de S;
- 30 (c) un inhibidor de corrosión que comprende un compuesto de tiadiazol; y
- (d) un agente de presión extrema;
- 35 en donde la sal de amina de fosfato de alquilo suministra un nivel de fósforo de 200 ppm a 3000 ppm.