

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 881 897**

51 Int. Cl.:

C10M 159/18	(2006.01)	C10N 50/10	(2006.01)
C10M 133/46	(2006.01)		
C10M 125/22	(2006.01)		
C07C 251/14	(2006.01)		
C07D 233/58	(2006.01)		
B01J 27/051	(2006.01)		
C10N 10/02	(2006.01)		
C10N 10/04	(2006.01)		
C10N 10/12	(2006.01)		
C10N 30/06	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.02.2017 PCT/US2017/017799**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **31.08.2017 WO17146938**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.02.2017 E 17757002 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.05.2021 EP 3420057**

54 Título: **Salas de molibdato binuclear que contiene azufre de imidazolio como aditivos lubricantes**

30 Prioridad:

23.02.2016 US 201662298737 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.11.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CASEY, BRIAN M. y
GATTO, VINCENT J.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 881 897 T3

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

DESCRIPCIÓN

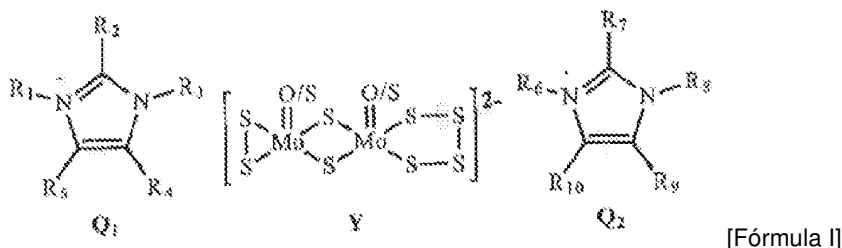
Sales de molibdato binuclear que contiene azufre de imidazolio como aditivos lubricantes

5 Antecedentes

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a compuestos útiles como aditivo en lubricantes y grasas para la reducción de la fricción, la reducción del desgaste y/o el rendimiento de presión extrema, entre otras aplicaciones descritas en detalle en la presente solicitud.

En el presente documento se describe el desarrollo de sales de molibdato binucleares altamente sulfuradas con aplicación como aditivos en lubricantes. Esta clase de compuestos puede estar representada por la fórmula siguiente:



15 en el que se prepara una sal de molibdeno que comprende dos contracaciones (Q_1 y Q_2) y un anión de molibdato binuclear que contiene azufre (Y).

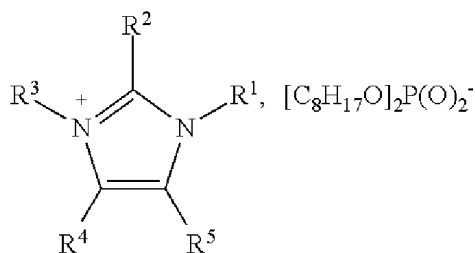
20 *Discusión y comparación con la técnica relacionada*

25 La presente invención implica la preparación y la aplicación de sales de oxotiomolbdato de imidazolio relacionadas con una clase de compuestos descritos por Coucouvanis et al. (Inorg. Chem. 1988, 27, 3272-3273). Los compuestos descritos en el presente documento son útiles como aditivos en lubricantes para la reducción de la fricción, la reducción del desgaste y el rendimiento de presión extrema. Coucouvanis et al. enseñan la síntesis de complejos de tiomolibdenilo con núcleos de $[Mo_2S_2O_2]^{2+}$ y ligandos sustitutivoamente lábiles. A diferencia de las sales de amonio cuaternario preparadas por Coucouvanis et al., los compuestos descritos en la presente solicitud utilizan contracaciones de imidazolio que influyen en gran medida en las propiedades físicas y el rendimiento de los compuestos. En todos los casos notificados, las sales de oxotiomolbdato de imidazolio son líquidos iónicos a temperatura ambiente.

35 Según la patente de Estados Unidos Nº 4.370.245, un determinado tiomolbdato de tetrahidrocarbilamonio que contiene al menos aproximadamente 15 átomos de carbono, tal como el tiomolbdato de trioctilmetilamonio, mejora las propiedades de presión extrema de grasas de urea sustituida espesadas. El compuesto utilizado en la invención descrita en el presente documento difiere del compuesto de la patente '245 en que el núcleo de la estructura de molibdato que contiene azufre es distinto del tiomolbdato (MoS_4)²⁻. El núcleo de molibdeno de la clase de compuestos descritos en el presente documento es binuclear con respecto al molibdeno y contiene oxígeno y/o azufre. Además, los contracaciones para la invención descrita están basados en imidazolio en lugar de ser contracaciones de amonio cuaternario.

40 La patente de Estados Unidos Nº 3.356.702 describe una clase de ditiocarbamatos que tienen la fórmula general $MoO_2(SCSNR_2)_2$. El compuesto utilizado en la invención descrita en el presente documento difiere del compuesto de la patente '702 en que los compuestos descritos en el presente documento son sales que contienen molibdeno en lugar de compuestos organometálicos neutros. Además, la sal que contiene molibdeno tiene una relación más alta de azufre con respecto a molibdeno que la tecnología del ditiocarbamato de molibdeno.

45 La solicitud de patente de Estados Unidos Nº 2014/0171348 enseña cómo mejorar la solubilidad de un líquido iónico en un aceite lubricante utilizando como aceite lubricante un aceite formulado que incluye un material base de aceite lubricante como componente principal y un material base de sal de imidazolio líquida iónica como componente secundario, estando las sales líquidas iónicas de imidazolio representadas por la fórmula:



[Fórmula II].

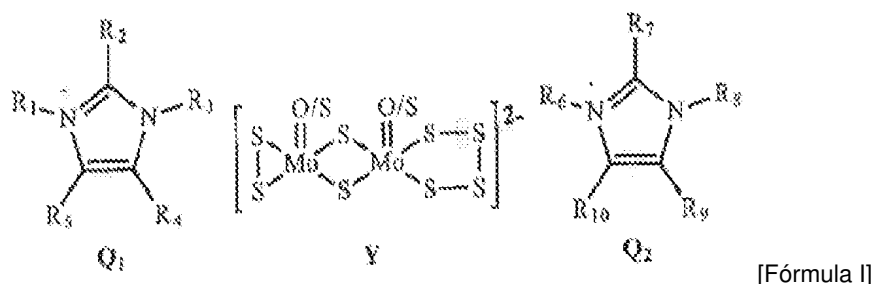
El compuesto utilizado en la invención descrita en el presente documento difiere del compuesto del documento US 2014/0171348 en que la clase de compuestos descritos en el presente documento implica un anión que contiene molibdeno como contraión para los aditivos lubricantes basados en imidazolio.

Esta clase de aditivos mejora la tecnología actual tal como ditiocarbamatos de molibdeno y disulfuro de molibdeno mediante el aumento de la relación de azufre con respecto a molibdeno. Estos aditivos con alto contenido de azufre pueden presentar un buen rendimiento en términos de reducción de la fricción, reducción del desgaste y/o propiedades de presión extrema. Además, el uso de imidazolio como contracciones para los dianiones de oxotiomolbato da como resultado productos que son predominantemente líquidos iónicos a temperatura ambiente. Dichos compuestos pueden tener aplicaciones aparte de las de lubricantes y grasas. Por ejemplo, estos compuestos pueden tener aplicaciones en sectores que incluyen, pero sin limitación, aditivos de polímeros, aditivos de pinturas, disolventes y lubricantes especializados, productos químicos de refinería, disolución y transporte de gases reactivos (documentos US 2006060818, US 2006060817), procesos de revestimiento metálico (documentos US 4446331, US 4446350, US 4446349), electropulido de superficies de acero (documento US 20040097755), agentes de limpieza antiestáticos para superficies, tecnologías de tensioactivos (documento WO 2006111712), catalizadores y cocatalizadores, electrolitos para celdas solares (documentos US 5350644), pilas de combustible, baterías, tecnologías de mezclado de alto cizallamiento (documento US 20050119423) y extracción (en particular el proceso de captación de ácido bifásico utilizando líquidos iónicos "BASIL™" desarrollado por BASF; documentos US 20040073035, US 20050020857, US 20080083606) y procesos de separación (documento US 20040133058). Además, se han utilizado industrialmente una diversidad de líquidos iónicos como disolventes y aditivos para numerosas reacciones en síntesis orgánica que incluyen, pero sin limitación, dimerización y oligomerización catalizada por níquel de alquenos (J. Mol. Catal., 1994, 92, 155 - 164; documento US 20050113621), hidrosililación de alquenos, procesos de isomerización (documento US 5238889), reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por metales de transición, reacciones de metátesis de olefinas, catálisis de carbonilación (documento US 6320083), oxidación electroquímica de compuestos que contienen azufre en nafta (documento US 20026338788), reacciones de alquilación (documentos US 20060135839, US 20040133056) e hidroformilación catalítica (documento US 20070161829). La combinación única de dos materiales iónicos (cationes de imidazolio y aniones que contienen molibdeno) para formar un producto líquido tiene un potencial significativo en muchas aplicaciones industriales futuras. En particular, se han notificado algunos ejemplos en los que se han preparado líquidos iónicos con aniones mononucleares que contienen molibdeno para su uso en síntesis orgánica en la reducción de sulfóxidos (Tetrahedron Lett., 2013, 54, 3765 - 3768; New J. Chem., 2012, 36, 971 - 976), la desulfuración de gasolina natural (Mol. Divers., 2010, 14, 777 - 787) y la oxidación de alcoholes (Adv. Synth. Catal., 2005, 347, 231 - 234).

Los procedimientos de preparación de las sales que contienen molibdeno descritos por Coucouvanis et al. y Recatalá et al. (Dalton Trans., 2013, 42, 12947-12955) se han adaptado por los inventores de la presente solicitud para la preparación de líquidos iónicos de molibdato que contiene azufre de imidazolio. El procedimiento descrito, aunque no forma parte de la presente invención, se modificó adicionalmente para mejorar la eliminación del azufre elemental sin reaccionar. Los procedimientos de preparación descritos en el presente documento eliminan el exceso de azufre de la mezcla de reacción con un disolvente apropiado (es decir, acetonitrilo) y evitan una etapa de recristalización. El disolvente de extracción y el azufre sin reaccionar pueden separarse por destilación y reciclarse en el proceso.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un compuesto de fórmula I:



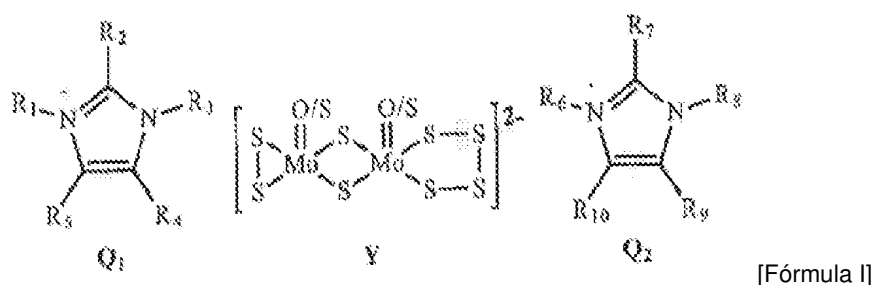
y a una composición lubricante que lo contiene. En la fórmula I, R₁-R₅ y R₆-R₁₀ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, grupos hidrocarbilo y grupos hidrocarbilo que contienen heteroátomos, de modo que el total de átomos de carbono de Q₁ y Q₂ sea de 6 a 166 átomos de carbono, y el anión molibdato (Y) es un dianión binuclear que contiene azufre seleccionado del grupo que consiste en [Mo₂S₈O₂]²⁻, [Mo₂S₉O]²⁻ y [Mo₂S₁₀]²⁻. Los lubricantes que contienen el compuesto novedoso de fórmula I como un único componente o en combinación con otros aditivos han mostrado un rendimiento mejorado con respecto a reducción de la fricción, reducción del desgaste y/o propiedades de presión extrema.

Descripción detallada de la invención

Los lubricantes generalmente requieren múltiples aditivos para mejorar su rendimiento general. La clase de compuestos descritos en la presente solicitud, cuando se utilizan como un aditivo de un solo componente o en combinación con otros aditivos lubricantes, imparte una reducción de la fricción, una reducción del desgaste y/o un rendimiento de presión extrema mejorados con respecto al lubricante base. Una ventaja de esta nueva tecnología de molibdato que contiene azufre de imidazolio es que permite el uso de menos aditivos totales para impartir mejoras de presión extrema y antidesgaste. Otro beneficio es que puede proporcionar altos niveles de molibdeno y azufre para aumentar la presión extrema y el rendimiento antidesgaste. Otro beneficio es que los compuestos son líquidos iónicos.

Sales de molibdato binucleares altamente sulfuradas

En el presente documento se describe el desarrollo de sales de molibdato binucleares altamente sulfuradas con aplicaciones como aditivos en lubricantes. Los lubricantes que contienen estos aditivos como un solo componente o en combinación con otros aditivos han mostrado un rendimiento mejorado con respecto a la reducción de la fricción, la reducción del desgaste y/o propiedades de presión extrema. Esta clase de compuestos puede estar representada por la fórmula siguiente:



en la que se prepara una sal de molibdeno que comprende dos contracciones (Q₁ y Q₂) y un anión de molibdato binuclear que contiene azufre (Y). Para los contracciones, Q₁ y Q₂ son iones imidazolio que comprenden grupos R₁-R₅ y R₆-R₁₀ que se seleccionan independientemente de entre hidrógeno, grupos hidrocarbilo y/o grupos hidrocarbilo que contienen heteroátomos (por ejemplo, oxígeno, nitrógeno y azufre) de forma que el total de átomos de carbono de Q₁ y Q₂ sea de 6 a 166, preferentemente 8-144, 6-64, 6-32, 12-86 o 12-48 átomos de carbono. Los grupos hidrocarbilo pueden ser hidrocarburos de cadena lineal, ramificados o cíclicos e hidrocarburos saturados o insaturados de 1 a 16, preferentemente 1-16 y de forma más preferida 2-16, 1-10, 1-4 o 1-4 átomos de carbono cada uno. Los contracciones de imidazolio pueden ser los mismos (Q₁ = Q₂), diferentes (Q₁ ≠ Q₂), o una mezcla de dos contracciones diferentes de relación variable (que van desde Q₁:Q₂ = 100:0 a 0:100). El anión molibdato (Y) es un dianión binuclear que contiene azufre compuesto por [Mo₂S₈O₂]²⁻, [Mo₂S₉O]²⁻, [Mo₂S₁₀]²⁻, o mezclas de los mismos, preferentemente [Mo₂S₈O₂]²⁻.

En una forma de realización particular, las sales de molibdato binucleares altamente sulfuradas incluyen compuestos Q₁ = Q₂ = 1-etil-3-metilimidazolio (emim), 1-*n*-butil-3-metilimidazolio (bmim), 1-*n*-decil-3-metilimidazolio (dmim), o 1,3-di-2-etilhexilimidazolio (di-2-EHim), e Y = [Mo₂S₈O₂]²⁻, que se pueden utilizar como aditivos lubricantes en cantidades de tratamiento en el intervalo del 0,1-10,000% en peso, preferentemente del 0,5-5,00% en peso, de forma más preferida del 1-4,00% en peso y de forma aún más preferida del 2-4,00% en peso o del 3-4,00% en peso. En una forma de realización particularmente preferida, la sal de molibdato binuclear altamente sulfurada es la sal de

5 oxotiomolibdato de 1-etil-3-metilimidazolio, $(emim)_2[Mo_2S_8O_2]$. En una forma de realización, los aditivos que contienen molibdeno son útiles a tasas de tratamiento suficientes para administrar 100-15.000 ppm, preferentemente 2800-14.000 ppm, preferentemente 500-10.000 ppm, de forma más preferida 1.000-10.000 ppm, de forma aún más preferida 5.000-9.000 ppm de molibdeno, y de la forma más preferida aproximadamente 8400 ppm de Mo al producto lubricante terminado.

10 Esta clase de compuestos es el producto de la reacción de heptamolibdato de amonio tetrahidratado, azufre y una sal de imidazolio que consiste en un contraccatión de imidazolio (Q_1 y/o Q_2) y un anión. El anión se selecciona de forma que el subproducto de la sal de amonio generada al final de la reacción sea hidrosoluble. Los ejemplos de aniones incluyen, pero sin limitación, haluros (fluoruro, cloruro, bromuro y/o yoduro), hidróxido, boratos, sulfato, alquilsulfatos, bisulfito, sulfito, bicarbonato, carbonatos, clorato, bromato y/o carboxilatos (por ejemplo, acetato). Dependiendo de las identidades de Q_1 y Q_2 , el producto sal de molibdato que contiene azufre de imidazolio puede ser un polvo, un sólido de bajo punto de fusión (punto de fusión a temperaturas de 5 a 50 °C) o un líquido iónico a temperatura ambiente. La química de esta clase de compuestos es tal que las sales de molibdato que contiene azufre de imidazolio son predominantemente líquidos iónicos a temperatura ambiente. En el ejemplo 1 se proporcionan ejemplos representativos para la preparación de la clase de compuestos de la presente invención.

20 Los compuestos individuales de esta clase de moléculas se pueden utilizar como aditivos en lubricantes y grasas para la reducción de la fricción, la reducción del desgaste y/o el rendimiento de presión extrema a una tasa de tratamiento del 0,1 al 10,000% en peso, preferentemente del 0,5-5,00% en peso, de forma más preferida del 1-4,00% en peso y de forma aún más preferida del 2-4,00% en peso o del 3-4,00% en peso. En una forma de realización, los aditivos que contienen molibdeno son útiles a tasas de tratamiento suficientes para administrar 100-15.000 ppm, preferentemente 2.800-14.000 ppm, preferentemente 500-10.000 ppm, de forma más preferida 1.000-10.000 ppm, de forma aún más preferida 5.000-9.000 ppm, y de la forma más preferida aproximadamente 8.400 ppm de molibdeno al producto terminado. Además, estos compuestos pueden utilizarse en combinación con otros aditivos tales como dispersantes, detergentes, modificadores de viscosidad, antioxidantes, modificadores de la fricción, agentes antidesgaste, inhibidores de la corrosión, inhibidores de herrumbre, sales de ácidos grasos (jabones) y aditivos de presión extrema. Una aplicación preferida es el uso de oxotiomolibdatos binucleares de imidazolio alquilado en un lubricante o una grasa en combinación con un aditivo antidesgaste basado en zinc o fósforo. Los ejemplos de aditivos antidesgaste a base de zinc incluyen dialquilditiocarbamato de zinc (VANLUBE® AZ, VANLUBE® ZDC) y carboxilato de zinc (VANLUBE® LVZ). Los ejemplos de aditivos antidesgaste a base de fósforo incluyen fosfato de trifenilo, tiofosfato de trifenilo (IRGALUBE® TPPT), tiofosfato de trialquifenilo (IRGALUBE® 211, IRGALUBE® 232), dialquifumarato de o,o-dialquifosforoditioato de 1,2-dicarbobotioxiétilo (VANLUBE® 7611 M, VANLUBE® 727), sales de amina de fosfatos ácidos de alquilo (VANLUBE® 672, VANLUBE® 672 E, VANLUBE® 692, VANLUBE® 692 E, VANLUBE® 9123, IRGALUBE® 349) 3-bis(1-metiletoxi)fosfinitioil[tio]propionato de alquilo (IRGALUBE® 63), 0,0-dialquifosforoditioato de antimonio (VANLUBE® 622) y fosfito de dialquilo (IRGALUBE® OPH). Un ejemplo de aditivo antidesgaste a base de zinc y fósforo es el dialquilditiofosfato de zinc (ZDDP o ZDTP). Puede ser necesario, en determinadas aplicaciones, utilizar estos oxotiomolibdatos binucleares de imidazolio alquilado en combinación con inhibidores de la corrosión o la herrumbre. Los ejemplos de inhibidores de la corrosión y la herrumbre que pueden usarse incluyen derivados líquidos de imidazolina (VANLUBE® RI-G, AMINE O), derivados líquidos del ácido alquenil-succínico (VANLUBE® RI-A, IRGACOR® L 12), *N*-oleil-sarcosina (SARKOSYL® O), benzotriazol, tolutriazol, derivados líquidos de tolutriazol (IRGAMET® 39, CUVAN® 303), derivados líquidos de triazol (IRGAMET® 30), derivados de difenilamina alquilados de tolutriazol (VANLUBE® 887, VANLUBE® 887 E), derivados de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (CUVAN® 484, CUVAN® 826), 5,5-ditiobis(1,3,4-tiadiazol-2(3*H*)-tiona) (VANLUBE® 829), y sales de sulfonatos de dinonilnaftaleno (VANLUBE® RI-BSN, VANLUBE® RI-CSN, VANLUBE® RI-ZSN). Puede haber situaciones en las que se requiera una mejora en la estabilidad oxidativa de la grasa o el lubricante. En dicha situación, se utilizarían antioxidantes complementarios.

50 Los ejemplos de antioxidantes incluyen difenilaminas alquiladas (VANLUBE® 81, VANLUBE® 961, VANLUBE® SS, VANLUBE® NA, IRGANOX® L 57, IRGANOX® L 67, NAUGALUBE® 438 L, NAUGALUBE® 640), antioxidantes fenólicos impedidos (ETHANOX® 4701, ETHANOX® 4702, ETHANOX® 4703, ETHANOX® 4716, IRGANOX® L 135, IRGANOX® L 101, IRGANOX® L 107, IRGANOX® L 109, IRGANOX® L 115, VANLUBE® BHC), hidroxitolueno butilado (BHT), fenil- α -naftilamina (PANA), fenil- α -naftilamina alquilada (VANLUBE® 1202, IRGANOX® L 06, NAUGALUBE® APAN), derivados de fenil- α -naftilamina alquilada (VANLUBE® 9317) y 1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinolina polimerizada (VANLUBE® RD). También se pueden utilizar aditivos que contengan otros elementos tales como tungsteno, boro, cobre, titanio, calcio, magnesio, litio y bario. Dos aditivos muy útiles para reducir la fricción y el desgaste que se pueden utilizar se venden comercialmente como VANLUBE® W-324, un aditivo a base de organotungsteno, y VANLUBE® 289, un aditivo a base de organoboro.

60 No se debería requerir una química del azufre adicional al formular una grasa o un lubricante con estos oxotiomolibdatos binucleares de imidazolio alquilado, ya que inherentemente tienen un nivel alto de azufre. No obstante, si se necesita azufre complementario, se puede añadir mediante el uso de olefinas sulfuradas (VANLUBE® SB), grasas y aceites sulfurados, ditiocarbamatos que no producen cenizas (VANLUBE® 7723, VANLUBE® 981) o derivados de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (VANLUBE® 871).

65

No se debería requerir una química del molibdeno adicional al formular una grasa o un lubricante con estos oxotiomolibdatos binucleares de imidazolio, ya que inherentemente tienen un nivel alto de molibdeno. No obstante, si se necesita molibdeno complementario, se puede añadir mediante el uso de ditiocarbamatos de molibdeno (MOLYVAN® A, MOLYVAN® 807, MOLYVAN® 822, VOLYVAN® 3000), tiosulfatos de molibdeno (MOLYVAN® L) o complejos de éster/amida de molibdeno (MOLYVAN® 855). Se prefiere particularmente la combinación de estos oxotiomolibdatos binucleares de imidazolio y ditiocarbamatos de molibdeno.

Los niveles de tratamiento para todos los aditivos mencionados anteriormente conocidos en la técnica, que se pueden utilizar en combinación con las sales de molibdato binuclear altamente sulfuradas descritas en el presente documento, pueden variar significativamente dependiendo de la aplicación, la solubilidad del aditivo, el tipo de fluido base y los requisitos de rendimiento del fluido final. Los niveles de tratamiento típicos generalmente varían del 0,005% en peso al 10,000% en peso, preferentemente del 0,01-10,000% en peso, del 0,1-10,000% en peso, o del 1-10,000% en peso, con respecto al tipo de lubricante terminado que se está desarrollando.

En formas de realización de la presente invención, las cantidades de tratamiento para todos los aditivos utilizados en combinación con molibdeno no superan el 1,00% en peso, preferentemente las cantidades de tratamiento no superan el 0,5% en peso.

Aceites base

Los aceites base empleados como vehículos de lubricantes son típicamente aceites que se utilizan en aplicaciones automotrices e industriales tales como, entre otros, aceites para turbinas, aceites hidráulicos, aceites para engranajes, aceites para cárteres y aceites diésel. El material base puede comprender al menos el 90% o al menos el 95% en peso de la composición lubricante total.

Los materiales base de lubricantes típicos que se pueden utilizar en la presente invención pueden incluir aceites base naturales, incluidos aceites minerales, aceites de petróleo, aceites parafínicos y aceites vegetales, así como aceites derivados de fuentes sintéticas.

En particular, los materiales base de lubricantes que se pueden utilizar en la presente invención pueden ser materias primas sintéticas o a base de petróleo, incluido cualquier fluido que se encuentre en la clasificación de materiales base API como Grupo I, Grupo II, Grupo III, Grupo IV y Grupo V. El aceite base de hidrocarburo puede seleccionarse de entre aceites minerales nafténicos, aromáticos y parafínicos.

También se pueden seleccionar aceites sintéticos adecuados de, entre otros, aceites de tipo éster (tales como ésteres de silicato, ésteres de pentaeritritol y ésteres de ácido carboxílico), ésteres, diésteres, poliol-ésteres, polialfaolefinas (también conocidas como PAOS o poli- α -olefinas), aceites minerales hidrogenados, siliconas, silanos, polisiloxanos, polímeros de alquileo, éteres de poliglicol, polioles, lubricantes de base biológica y/o mezclas de los mismos.

Grasa

Las composiciones de grasa base consisten en aceite lubricante y un sistema espesante. Generalmente, el aceite base y el sistema espesante comprenderán del 65 al 95 y del 3 al 10 por ciento en masa de la grasa final, respectivamente. Los aceites base más utilizados son los aceites de petróleo, los aceites de base biológica o los aceites base sintéticos. El sistema espesante más común conocido en la técnica son los jabones de litio y los jabones de complejo de litio, que se producen mediante la neutralización de ácidos carboxílicos grasos o la saponificación de ésteres de ácidos carboxílicos grasos con hidróxido de litio generalmente directamente en los fluidos base. Las grasas de complejo de litio se diferencian de las grasas de litio simples por la incorporación de un agente complejante, que normalmente consiste en ácidos dicarboxílicos. La grasa base puede abarcar al menos aproximadamente el 90%, preferentemente al menos el 95% en peso de una composición lubricante total.

Otros sistemas espesantes que pueden utilizarse incluyen aluminio, complejo de aluminio, sodio, calcio, complejo de calcio, organoarcilla, sulfonato y poliurea, etc.

Otros aditivos

Los compuestos de la presente invención se pueden utilizar en combinación con aditivos adicionales que incluyen, pero sin limitación, dispersantes, detergentes, modificadores de la viscosidad, antioxidantes, modificadores de la fricción, agentes antidesgaste, inhibidores de la corrosión, inhibidores de la herrumbre, sales de ácidos grasos (jabones) y aditivos de presión extrema.

Se entiende que cuando se proporciona un intervalo de parámetros, la invención también proporciona todos los números enteros dentro de ese intervalo y los decimales de los mismos.

Para las formas de realización descritas en la presente solicitud, se contempla que cada forma de realización descrita en el presente documento sea aplicable a cada una de las otras formas de realización descritas.

La presente invención se entenderá mejor con referencia a los Detalles experimentales siguientes, pero los expertos en la técnica apreciarán fácilmente que los experimentos específicos detallados son solo ilustrativos de la invención tal como se describe más completamente en las reivindicaciones presentadas más adelante.

5

Detalles experimentales

Ejemplo 1: Preparación de compuestos de la presente invención

El procedimiento siguiente es un ejemplo representativo de preparación de la clase de compuestos de la presente invención: se disuelven 7,42 g de heptamolibdato de amonio tetrahidratado en 300 ml de agua en un matraz de 4 bocas con un agitador mecánico. A continuación, se disuelven 11,16 g de azufre en 52,81 g de una solución acuosa al 20% de sulfuro de amonio y se añaden lentamente a la reacción. La reacción se agita durante 16 horas. Se prepara una solución de 8,83 g de cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio en 150 ml de agua y se añade gota a gota a la mezcla de reacción mediante un embudo de adición. La reacción se agita durante 2 horas adicionales a temperatura ambiente. La capa acuosa superior se decanta del precipitado. Se añade acetonitrilo (300 ml) al matraz y la mezcla se agita durante 30 minutos adicionales. La mezcla se filtra y los sólidos se lavan con acetonitrilo. El acetonitrilo se elimina del filtrado mediante destilación en un evaporador rotatorio para producir el producto como un líquido viscoso de color rojo oscuro-negro que contiene el 26,1% en peso de Mo y el 37,2% en peso de S.

20

Para llevar a cabo la reacción anterior, se pueden utilizar diversas sales de imidazolio. Por ejemplo, cuando se emplea 1-etil-3-metilimidazolio, el contraanión puede ser fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, hidróxido, borato, carbonato, bicarbonato, bisulfito, sulfito, bisulfonato, sulfato, alquilsulfatos, clorato, bromato y carboxilato (por ejemplo, acetato). Los contraaniones de imidazolio adicionales (tal como se representan en la fórmula I) que se pueden utilizar incluyen, pero sin limitación, 1-alquil-3-metilimidazolio saturado, insaturado, lineal y/o ramificado (siendo alquil-, por ejemplo, metil-, propil-, butil-, hexil-, octil-, 2-etilhexil-, decil-, dodecil-, tetradecil-, hexadecil- y octadecil-), 1,3-dialquilimidazolio simétrico (por ejemplo, dimetil-, dietil-, dipropil-, dibutil-, dihexil-, dioctil-, di-2-etilhexil-, didecil-, didodecil-, ditetradecil-, dihexadecil- y dioctadecil-) y 1-alquil-3-alquilimidazolio asimétrico (por ejemplo, en el que dos grupos alquilo diferentes se seleccionan independientemente de entre metil-, etil-, propil-, butil-, hexil-, octil-, 2-etilhexil-, decil-, dodecil-, tetradecil-, hexadecil- y octadecil-) y 1-alquil-3-bencilimidazolio (por ejemplo metil-, etil-, propil-, butil-, hexil-, octil-, 2-etilhexil-, decil-, dodecil-, tetradecil-, hexadecil- y octadecil-). El contraanión de imidazolio también puede estar sustituido simétricamente o asimétricamente de forma similar en las posiciones 2, 4 y 5 (por ejemplo, los grupos se seleccionan independientemente de los siguientes: hidrógeno-, metil-, bencil-, etil-, propil-, butil-, hexil-, octil-, 2-etilhexil-, decil-, dodecil-, tetradecil-, hexadecil- y octadecil-). Además, los sustituyentes presentes en los contraaniones de imidazolio en las posiciones de anillo 1-5 pueden ser grupos hidrocarbilo que contienen heteroátomos tales como oxígeno, nitrógeno y azufre. Ejemplos de estos grupos funcionales incluyen, pero sin limitación, grupos alcoxi (por ejemplo, etoxi y propoxi), éteres (por ejemplo, alquil-mono- o poli-alcoxi-alquiléteres en los que el alcoxi puede ser etoxi y/o propoxi y el grupo alquilo puede ser metil-, bencil-, etil-, propil-, butil-, hexil-, octil-, 2-etilhexil-, decil-, dodecil-, tetradecil-, hexadecil- y octadecil-), y/o ésteres (por ejemplo, 2-(acetiloxi)etilo, 2-(cocoiloxi)etilo y 2-(seboiloxi)etilo).

25

30

35

40

45

Se han preparado los siguientes ejemplos de compuestos en los que $Q_1 = Q_2$ e $Y = [Mo_2S_8O_2]^{2-}$: 1-etil-3-metilimidazolio (emim), 1-*n*-butil-3-metilimidazolio (bmim), 1-*n*-decil-3-metilimidazolio (dmim) y 1,3-di-2-etilhexilimidazolio (di-2-EHim). La tabla 1 enumera las propiedades físicas de una diversidad de sales de oxotiomolibdato binuclear de imidazolio alquilado que se prepararon utilizando el procedimiento general descrito anteriormente:

Tabla 1

Oxotiomolibdato de imidazolio	Mo (% en peso)	S (% en peso)	N (% en peso)	C (% en peso)	H (% en peso)	Pf (°C) ¹
(emim) ₂ [Mo ₂ S ₈ O ₂]	26,1	37,2	8,5	21,2	3,5	RTIL
(bmim) ₂ [Mo ₂ S ₈ O ₂]	23,9	35,8	7,6	25,7	3,9	RTIL
(dmim) ₂ [Mo ₂ S ₈ O ₂]	19,4	28,7	6,7	38,0	6,3	RTIL
(di-2-EHim) ₂ [Mo ₂ S ₈ O ₂]	14,2	23,1	6,0	46,5	7,8	RTIL
Ditiocarbamato de molibdeno	Mo (% en peso)	S (% en peso)	N (% en peso)	C (% en peso)	H (% en peso)	pf (°C)
MOLYVAN® A	27,0-29,0	23,5 - 25,5	---	---	---	258

¹RTIL - Líquido iónico a temperatura ambiente

Ejemplo 1.1 Preparación de compuestos de ejemploPreparación de (emim)₂[Mo₂S₈O₂]

5 Se disuelven 7,42 g de heptamolibdato de amonio tetrahidratado en 300 ml de agua en un matraz de 3 bocas con agitador mecánico. A continuación, se disuelven 11,16 g de azufre en 52,81 g de una solución acuosa al 20% de sulfuro de amonio y se añaden lentamente a la reacción. La reacción se agita durante 20 horas. Se prepara una solución de 6,16 g de cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio en 150 ml de agua y se añade lentamente a la mezcla de reacción. La reacción se agita durante 2 horas adicionales a temperatura ambiente. La capa acuosa superior se decanta del precipitado. Se añade acetonitrilo (300 ml) al matraz y la mezcla se agita durante 30 minutos adicionales. La mezcla se filtra y los sólidos se lavan con acetonitrilo. El acetonitrilo se elimina del filtrado mediante destilación en un evaporador rotatorio para producir el producto como un líquido viscoso de color rojo oscuro-negro que contiene el 26,1% en peso de Mo y el 37,2% en peso de S.

Ejemplo 1.2 Preparación de compuestos de ejemploPreparación de (bmim)₂[Mo₂S₈O₂]

20 Se disuelven 2,47 g de heptamolibdato de amonio tetrahidratado en 100 ml de agua en un matraz de 2 bocas con agitador mecánico. A continuación, se disuelven 3,72 g de azufre en 17,70 g de una solución acuosa al 20% de sulfuro de amonio y se añaden lentamente a la reacción. La reacción se agita durante 20 horas. Se prepara una solución de 2,15 g de cloruro de 1-*n*-butil-3-metilimidazolio en 45 ml de agua y se añade lentamente a la mezcla de reacción. La reacción se agita durante 2 horas adicionales a temperatura ambiente. La capa acuosa superior se decanta del precipitado. Se añade acetonitrilo (100 ml) al matraz y la mezcla se agita durante 30 minutos adicionales. La mezcla se filtra y los sólidos se lavan con acetonitrilo. El acetonitrilo se elimina del filtrado mediante destilación en un evaporador rotatorio para producir el producto como un líquido viscoso de color rojo oscuro-negro que contiene 23,9% en peso de Mo y el 35,8% en peso de S.

Ejemplo 1.3 Preparación de compuestos de ejemploPreparación de (dmim)₂[Mo₂S₈O₂]

30 Se disuelven 7,42 g de heptamolibdato de amonio tetrahidratado en 300 ml de agua en un matraz de 3 bocas con agitador mecánico. A continuación, se disuelven 11,16 g de azufre en 52,81 g de una solución acuosa al 20% de sulfuro de amonio y se añaden lentamente a la reacción. La reacción se agita durante 20 horas. Se prepara una solución de 10,87 g de cloruro de 1-*n*-decil-3-metilimidazolio en 150 ml de agua tibia y se añade lentamente a la mezcla de reacción. La reacción se agita durante 2 horas adicionales a temperatura ambiente. La capa acuosa superior se decanta del precipitado. Se añade acetonitrilo (300 ml) al matraz y la mezcla se agita durante 30 minutos adicionales. La mezcla se filtra y los sólidos se lavan con acetonitrilo. El acetonitrilo se elimina del filtrado mediante destilación en un evaporador rotatorio para producir el producto como un líquido viscoso de color rojo oscuro-negro que contiene el 19,4% en peso de Mo y el 28,7% en peso de S.

Ejemplo 1.4 Preparación de compuestos de ejemploPreparación de (di-2-EHim)₂[Mo₂S₈O₂]

45 Se añadieron 8,12 g de una solución acuosa al 37% en peso de formaldehído a un matraz de 3 bocas con un agitador mecánico y un termopar. La reacción se enfría en un baño de agua helada y se añaden 25,85 g de 2-etilhexilamina. A continuación, se añaden lentamente gota a gota 6,00 g de ácido acético mientras se mantiene una temperatura interna ≤ 10 °C. Una vez completada la adición, se añaden 14,51 g de una solución acuosa de glioxal al 40% en peso a la reacción. La reacción se calienta a 35 °C y se agita durante 16 horas. La reacción se calienta a 110 °C y el agua se elimina a presión reducida (2,5 en Hg de vacío). El material se transfiere a un embudo de decantación y se deja reposar durante 2 horas. La capa inferior se recoge para producir acetato de 1,3-di-2-etilhexilimidazolio con una pureza del 90%. Este material se utiliza directamente sin purificación adicional.

55 Se disuelven 7,42 g de heptamolibdato de amonio tetrahidratado en 300 ml de agua en un matraz de 3 bocas con agitador mecánico. A continuación, se disuelven 11,16 g de azufre en 52,81 g de una solución acuosa al 20% de sulfuro de amonio y se añaden lentamente a la reacción. La reacción se agita durante 20 horas. Se prepara una solución de 14,81 g de acetato de 1,3-di-2-etilhexilimidazolio en 50 ml de metanol y se añade lentamente a la mezcla de reacción. La reacción se agita durante 2 horas adicionales a temperatura ambiente. La capa acuosa superior se decanta del precipitado. Se añade acetonitrilo (300 ml) al matraz y la mezcla se agita durante 30 minutos adicionales. La mezcla se filtra y los sólidos se lavan con acetonitrilo. El acetonitrilo se elimina del filtrado mediante destilación en un evaporador rotatorio para producir el producto como un líquido viscoso de color rojo oscuro-naranja que contiene 14,2% en peso de Mo y 23,1% en peso de S.

65

Ejemplo 2: Comportamiento de los aditivos*Procedimientos de ensayo de fricción y presión extrema en grasas*

5 En ensayo SRV se realizó según el procedimiento ASTM D5707 (una bola en un disco con una carrera de 1,00 mm, 200 N, 50 Hz, a 80 °C durante 1 hora). El coeficiente medio de fricción y el volumen de desgaste se determinaron para cada formulación de grasa. La grasa base utilizada fue una grasa de complejo de litio fabricada por Citgo y los aditivos se mezclaron con la grasa en una placa caliente con agitación magnética durante 30 min a 60 °C.

10 El ensayo de desgaste de 4 bolas se realizó según el procedimiento ASTM D2266 (40 kgf, 1200 rpm, 75 °C, 1 h). En este ensayo, se hace girar una bola de acero sobre tres bolas de acero fijas, espaciadas uniformemente, cubiertas con una formulación de grasa. Se determinó el diámetro medio de la marca de desgaste de las tres bolas de acero fijas para cada formulación. La grasa base utilizada fue una grasa de complejo de litio fabricada por Citgo y los aditivos se mezclaron con la grasa en una placa caliente con agitación magnética durante 30 min a 60 °C.

15 El ensayo de soldadura de 4 bolas se realizó según el procedimiento ASTM D2596 (1800 rpm, 54 °C). En este ensayo, se hace girar una bola de acero sobre tres bolas de acero fijas, espaciadas uniformemente, cubiertas con una formulación de grasa a cargas crecientes durante intervalos de 10 s hasta que se produce la soldadura. El punto de soldadura, la carga a la que se produjo la soldadura, se determinó para cada formulación de grasa. La grasa base utilizada fue una grasa de complejo de litio fabricada por Citgo y los aditivos se mezclaron con la grasa en una placa caliente con agitación magnética durante 30 min a 60 °C.

Rendimiento de fricción y presión extrema de los aditivos

25 Los datos sobre el rendimiento de los aditivos de oxotiomolibdato de imidazolio se proporcionan en las tablas 2-5, en las que una "B" indica una formulación de grasa de referencia, una "C" indica una formulación comparativa de la técnica anterior y una "I" representa las formulaciones de la invención. Para estos estudios, todos los aditivos que contienen molibdeno se añadieron a la grasa de complejo de litio en cantidades de tratamiento suficientes para proporcionar 8400 ppm de molibdeno a la grasa terminada. Las cantidades de tratamiento para los otros aditivos utilizados en combinación con molibdeno fueron del 0,50% en peso.

35 En la tabla 2, se trató una grasa de complejo de litio con MOLYVAN® A y dos sales de oxotiomolibdato de imidazolio diferentes. Los datos indican que ambas sales proporcionaron coeficientes de fricción más bajos así como volúmenes de desgaste reducidos en comparación con la grasa base que no contiene aditivos. Además, cuando se compararon las sales de oxotiomolibdato de imidazolio con el ditiocarbamato de molibdeno (MOLYVAN® A es un dibutilditiocarbamato de molibdeno disponible comercialmente en Vanderbilt Chemicals, LLC), se obtuvieron coeficientes de fricción equivalentes. Además, ambas grasas tratadas con las sales de oxotiomolibdato de imidazolio binucleares fueron superiores a MOLYVAN® A en términos de reducción del volumen de desgaste. Ambas sales de oxotiomolibdato de imidazolio (tabla 2, muestras 31 y 41) proporcionaron coeficientes de fricción comparables al tiempo que redujeron el volumen de desgaste en comparación con MOLYVAN® A en más del 50% y del 45%, respectivamente. Téngase en cuenta que MOLYVAN® A es un conocido aditivo antidesgaste y de presión extrema que se utiliza ampliamente en aplicaciones de grasas y lubricantes (contenido de molibdeno: 27,0 - 29,0%, contenido de azufre: 23,5 - 25,5%). El uso de MOLYVAN® A se describe en, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos N° 5.612.298, 5.952.273, 6.432.888, y la publicación de solicitud internacional PCT N° PCT/EP1997/005914.

45 Las tablas 3-4 describen los resultados de rendimiento de la combinación de aditivos que contienen molibdeno con otras clases de aditivos lubricantes. Los datos presentados en la tabla 3 son para la combinación de aditivos de molibdeno con VANLUBE® 7611 M, un aditivo de fosforditolato que no produce cenizas que se utiliza como agente antidesgaste. Las combinaciones de VANLUBE® 7611 M con la sal de oxotiomolibdato de imidazolio (tabla 3, muestras 71 y 81) dieron como resultado coeficientes de fricción significativamente más bajos en comparación con la grasa base que no contiene aditivos. Además, ambas combinaciones de oxotiomolibdato de imidazolio tenían volúmenes de desgaste más bajos que el de la combinación que contenía MOLYVAN® A. En particular, el volumen de desgaste de la combinación de VANLUBE® 7611 M y (emim)₂[Mo₂S₈O₂] se mejoró en un factor de más de 28 en comparación con la combinación que contiene MOLYVAN® A. Los datos para la grasa de complejo de litio tratada con la combinación de aditivos que contienen molibdeno y OLOA® 262, un dialquilditiocarbamato de zinc utilizado como agente antidesgaste disponible de ChevronOronite Company LLC, se incluyen en la tabla 5. Para esta serie, las sales de oxotiomolibdato de imidazolio en combinación con OLOA® 262 redujeron significativamente los coeficientes de fricción y los volúmenes de desgaste en comparación con la grasa base que no contiene aditivos. Además, la combinación de OLOA® 262 y (emim)₂[Mo₂S₈O₂] (tabla 4, muestra 111) dio como resultado una reducción del 43% en el volumen de desgaste en comparación con la grasa que contiene MOLYVAN® A.

65 Finalmente, se evaluaron y se compararon el rendimiento tanto de (emim)₂[Mo₂S₈O₂] como de (dmim)₂[Mo₂S₈O₂] como aditivos de presión extrema con los productos de Vanderbilt Chemicals LLC MOLYVAN® A, VANLUBE® 829 (5,5-ditiobis-(1,3,4-tiadiazol-2(3H)-tione), un agente antidesgaste, antioxidante y aditivo de presión extrema) y VANLUBE® 972 M (un derivado de tiadiazol en polialquilenglicol, un aditivo de presión extrema que no produce cenizas e inhibidor de la corrosión) (tabla 5). Los datos indicaron que ambas sales de oxotiomolibdato de imidazolio mostraron un mejor

rendimiento en comparación con VOLYVAN® A en términos de carga de soldadura de 4 bolas. Mientras que tanto el VANLUBE® 829 como el VANLUBE® 972 M superaron a los aditivos que contienen molibdeno como aditivos de presión extrema, ambas sales de oxotiomolibdato de imidazolio tenían volúmenes de desgaste significativamente más bajos. Estos datos indican que (emim)₂[Mo₂S₈O₂] y (dmim)₂[Mo₂S₈O₂] puede proporcionar un rendimiento de presión extrema con un beneficio adicional en términos de reducción del desgaste.

5

Tabla 2

Muestra	1B	2C	3I	4I
MOLYVAN® A		3,00		
(emim) ₂ [Mo ₂ S ₈ O ₂]			3,21	
(dmim) ₂ [Mo ₂ S ₈ O ₂]				4,33
Complejo de Li de Axel	100,00	97,00	96,79	95,67
Molibdeno total (ppm)	0	8400	8400	8400
ASTM D5707				
Fricción final μ	0,176	0,124	0,129	0,128
Fricción promedio μ	0,173	0,117	0,121	0,118
Volumen de desgaste, μm ³	4.500.938	296.928	141.386	162.191

Tabla 3

Muestra	5B	6C	7I	8I
VANLUBE® 7611 M		0,50	0,50	0,50
MOLYVAN® A		3,00		
(emim) ₂ [Mo ₂ S ₈ O ₂]			3,21	
(dmim) ₂ [Mo ₂ S ₈ O ₂]				4,33
Complejo de Li de Axel	100,00	96,50	96,29	95,17
Molibdeno total (ppm)	0	8400	8400	8400
ASTM D5707				
Fricción final μ	0,176	0,101	0,113	0,126
Fricción promedio μ	0,173	0,93	0,114	0,124
Volumen de desgaste, μm ³	4.500.938	280.723	9.809	196.496

Tabla 4

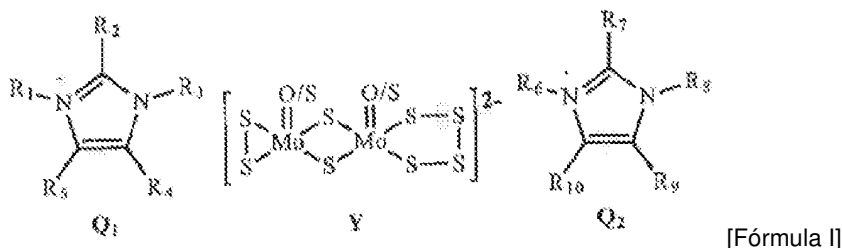
Muestra	9B	10C	11I	12I
OLOA® 262		0,50	0,50	0,50
MOLYVAN® A		3,00		
(emim) ₂ [Mo ₂ S ₈ O ₂]			3,21	
(dmim) ₂ [Mo ₂ S ₈ O ₂]				4,33
Complejo de Li de Axel	100,00	96,50	96,29	95,17
Molibdeno total (ppm)	0	8400	8400	8400
ASTM D5707				
Fricción final, μ	0,176	0,063	0,125	0,124
Fricción promedio, μ	0,173	0,071	0,110	0,123
Volumen de desgaste, μm ³	4.500.938	45.028	25.442	146.111

Tabla 5

Muestra	13B	14C	15C	16C	17I	18I
MOLYVAN® A		3,01				
VANLUBE® 829			3,37			
VANLUBE® 972M				3,37		
(emim) ₂ [Mo ₂ S ₈ O ₂]					3,21	
(dmim) ₂ [Mo ₂ S ₈ O ₂]						4,33
Complejo de Li de Axel	100,00	96,99	96,63	96,63	96,29	95,17
Molibdeno total (ppm)	0	0	0	0	8400	8400
ASTM D2596						
Soldadura de 4 bolas, kgf	200	250	800+	500	400	315
ASTM D2266						
Cicatriz de desgaste, mm	0,80	0,40	0,56	0,60	0,49	0,45

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula I:



en la que:

R₁-R₅ y R₆-R₁₀ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, grupos hidrocarbilo y grupos hidrocarbilo que contienen heteroátomos, de modo que el total de átomos de carbono de Q₁ y Q₂ sea de 6 a 166 átomos de carbono, y

el anión molibdato (Y) es un dianión binuclear que contiene azufre seleccionado del grupo que consiste en [Mo₂S₈O₂]²⁻, [Mo₂S₉O]²⁻ y [Mo₂S₁₀O]²⁻.

2. El compuesto de la reivindicación 1, en el que los grupos hidrocarbilo son hidrocarburos de cadena lineal, ramificados o cíclicos e hidrocarburos saturados o insaturados de 1 a 16 átomos de carbono cada uno.

3. El compuesto de la reivindicación 2, en el que los grupos hidrocarbilo tienen de 1 a 10 átomos de carbono cada uno.

4. El compuesto de la reivindicación 1, en el que Q₁ y Q₂ son iguales.

5. El compuesto de la reivindicación 1, en el que Q₁ y Q₂ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en 1,3-dimetilimidazolio, 1,3-dietilimidazolio, 1,3-dibutilimidazolio, 1,3-di-2-etilhexilimidazolio, 1-etil-3-metilimidazolio, 1-butil-3-metilimidazolio y 1-decil-3-metilimidazolio.

6. El compuesto de la reivindicación 1, seleccionado del grupo que consiste en (1-etil-3-metilimidazolio)₂[Mo₂S₈O₂], (1-*n*-decil-3-metilimidazolio)₂[Mo₂S₈O₂], (1-*n*-butil-3-metilimidazolio)₂[Mo₂S₈O₂] y (1,3-di-2-etilhexilimidazolio)₂[Mo₂S₈O₂].

7. Una composición lubricante que comprende un aceite o grasa base lubricante en al menos el 90% en peso de la composición lubricante, y uno o más de un compuesto de la reivindicación 1, en el que el compuesto de fórmula I está presente en una cantidad que suministre 100-15.000 ppm de molibdeno a la composición lubricante.

8. La composición lubricante de la reivindicación 7, en la que el compuesto de fórmula I se selecciona del grupo que consiste en (1-etil-3-metilimidazolio)₂[Mo₂S₈O₂], (1-*n*-decil-3-metilimidazolio)₂[Mo₂S₈O₂], (1-*n*-butil-3-metilimidazolio)₂[Mo₂S₈O₂] y (1,3-di-2-etilhexilimidazolio)₂[Mo₂S₈O₂].

9. La composición lubricante de la reivindicación 7, que comprende además un compuesto antidesgaste que contiene fósforo o nitrógeno presente en del 0,005% en peso al 10.000% en peso.

10. La composición lubricante de la reivindicación 9, en la que el compuesto antidesgaste que contiene fósforo o nitrógeno se selecciona del grupo que consiste en dialquilditioicarbamatos de zinc, dialquilditiofosfatos de zinc, ésteres de ácido dialquilditiofosfórico y sales de amina de fosfatos ácidos de alquilo.

11. La composición lubricante de la reivindicación 7, en la que la base lubricante es una grasa.

12. La composición lubricante de la reivindicación 11, en la que la grasa es grasa de complejo de litio.

13. La composición lubricante de la reivindicación 7, en la que el compuesto de fórmula I se selecciona del grupo que consiste en (1-etil-3-metilimidazolio)₂[Mo₂S₈O₂], (1-*n*-decil-3-metilimidazolio)₂[Mo₂S₈O₂], (1-*n*-butil-3-metilimidazolio)₂[Mo₂S₈O₂] y (1,3-di-2-etilhexilimidazolio)₂[Mo₂S₈O₂] en una cantidad que suministre 100-15.000 ppm de molibdeno a la composición lubricante, y en la que la grasa es una grasa de complejo de litio.