

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 944 955**

51 Int. Cl.:

C10M 137/10 (2006.01)
C10N 10/04 (2006.01)
C10N 30/06 (2006.01)
C10N 40/04 (2006.01)
C10N 40/06 (2006.01)
C10N 40/08 (2006.01)
C10N 40/20 (2006.01)
C10N 40/25 (2006.01)
C10N 60/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.05.2017** **PCT/US2017/033065**
87 Fecha y número de publicación internacional: **23.11.2017** **WO17201145**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.05.2017** **E 17726425 (6)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2023** **EP 3458553**

54 Título: **Compuestos de fósforo libres de nitrógeno y lubricantes que los contienen**

30 Prioridad:

19.05.2016 US 201662338753 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.06.2023

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

ABRAHAM, WILLIAM D.;
HUSSAIN, MAHMUD M. y
WOLLENBERG, KURT F.

74 Agente/Representante:

SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

ES 2 944 955 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

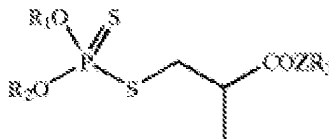
Compuestos de fósforo libres de nitrógeno y lubricantes que los contienen

Antecedentes

La tecnología descrita se refiere a compuestos de fósforo libres de nitrógeno que pueden impartir un rendimiento antidesgaste a los lubricantes.

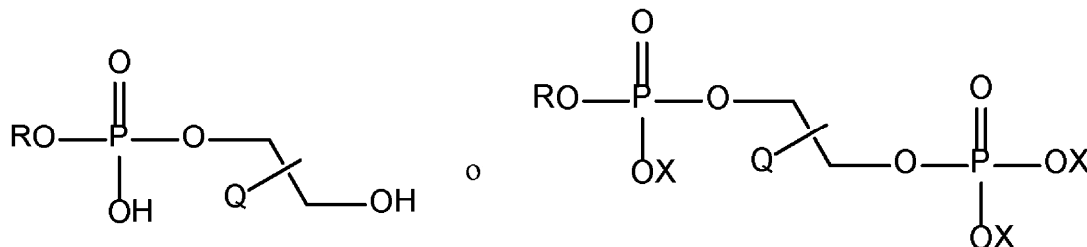
La patente de EE. UU. 3.197.405, Le Suer, 27 de julio de 1965, describe composiciones que contienen fósforo y nitrógeno. Las composiciones se pueden preparar haciendo reaccionar un triéster sustituido con hidroxilo de un ácido fosforotioico con un agente de fósforo inorgánico y neutralizando con una amina. El producto se puede usar en un lubricante para engranajes.

La publicación de solicitud de patente estadounidense 2003/0153469, Ozbalik, 14 de agosto de 2003, describe una composición lubricante para transmisión de potencia que contiene un aceite base, un dispersante y un aditivo lubricante producido mediante la reacción de un ácido dihidrocarbilditiofosfórico y un acrilato de hidrocarbilo. El producto de reacción se puede representar como



en donde Z es oxígeno o nitrógeno. Los reactantes adecuados incluyen un acrilato de hidrocarbilo C_6 a C_{20} y ácido ditiofosfórico mixto de diisopropilo/metilisobutilcarbonol, ácido ditiofosfórico de di-2etilhexilo o ácido ditiofosfórico de diisodecilo.

La publicación PCT WO 2012/030594, Lubrizol, 8 de marzo de 2012, describe una composición que comprende una sal de amina primaria de alquilo o una sal de amina secundaria de alquilo de una composición que contiene fósforo que comprende al menos algunas moléculas representadas por las fórmulas



donde R es un grupo alquilo que tiene de aproximadamente 4 a aproximadamente 20 átomos de carbono, cada Q es independientemente hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, y cada X es independientemente R, o H, o un grupo $-R'OH$ donde R' es un grupo alquilenos de 2 a 6 átomos de carbono, siempre que al menos un X sea H. La tecnología se relaciona con un agente antidesgaste y sus composiciones lubricantes.

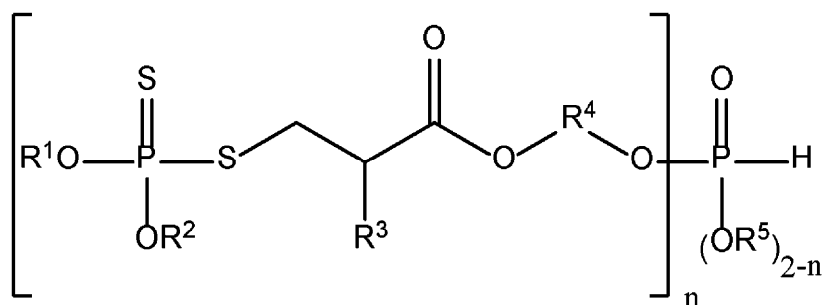
La publicación PCT WO 2008/094759, Lubrizol, 7 de agosto de 2008, describe una composición lubricante que contiene una sal de amina libre de azufre de (i) un diéster de ácido fosfórico sustituido con hidroxilo, o (ii) un di o triéster hidroxisustituido fosforilado de ácido fosfórico. La sal de un diéster hidroxisustituido de ácido fosfórico se puede preparar haciendo reaccionar un agente fosforilante con un alcohol, para formar un éster mono- y/o difosfato; haciendo reaccionar el éster de fosfato con un óxido de alquilenos, para formar un diéster hidroxisustituido de ácido fosfórico; y salando el diéster hidroxisustituido de ácido fosfórico con una amina y/o un metal.

La patente de EE. UU. 6.627.584, Ozbalik, 30 de septiembre de 2003, describe un aditivo para fluidos de transmisión automática que comprende un producto de reacción de acrilatos de hidrocarbilo y ácidos dihidrocarbilditiofosfóricos. Entre los materiales enumerados como acrilatos de hidrocarbilo se encuentra el fosfato de tris(acrilolioxietilo).

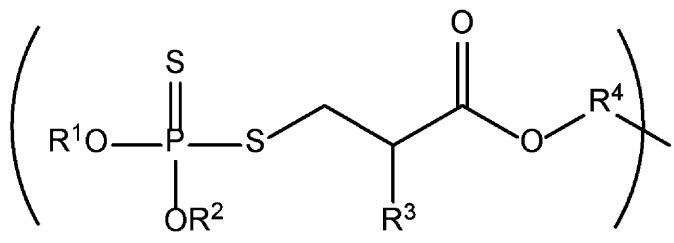
El documento US 2016/0102266 A1 describe compuestos que contienen fósforo libres de nitrógeno como componentes aditivos antidesgaste para composiciones lubricantes. Los compuestos comprenden tres grupos dihidrocarbilditiofosfato.

Resumen

La tecnología descrita proporciona una composición que comprende un compuesto representado por la fórmula



en donde R^1 y R^2 son cada uno independientemente grupos hidrocarbilo de 3 a 12 átomos de carbono, o de 6 a 8 átomos de carbono, o son grupos representados por



o en donde R^1 y R^2 junto con los átomos de O y P adyacentes forman un anillo que contiene de 2 a 6 átomos de carbono; R^3 es hidrógeno o un grupo metilo, R^4 es un grupo alquileo de 2 a 6 átomos de carbono, R^5 es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo de 1 a 12 átomos de carbono, y n es 1 o 2.

La tecnología descrita proporciona además una composición obtenida u obtenible haciendo reaccionar (a) un ácido O,O'-dialquilditiofosfórico con (b) un acrilato de hidroxialquilo o un metacrilato de hidroxialquilo, y haciendo reaccionar el producto del mismo con (c) un fosfito de dialquilo.

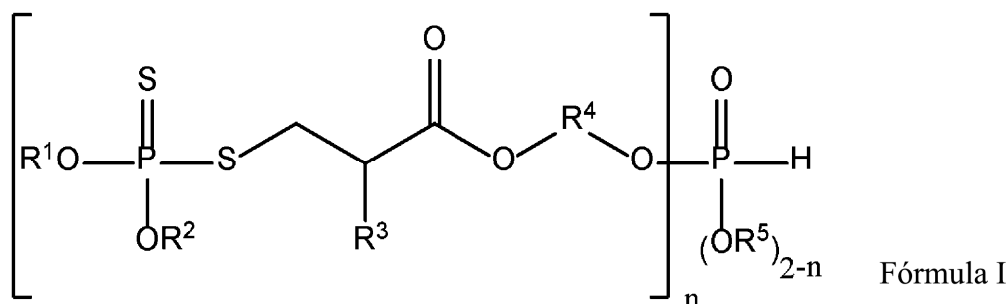
La tecnología descrita proporciona además un lubricante que comprende un aceite de viscosidad lubricante y la composición anterior.

La tecnología descrita proporciona un aditivo lubricante que proporciona uno o más de rendimiento antidesgaste mejorado, rendimiento anticorrosión, tolerancia al agua, rendimiento de presión extrema, control de depósitos y estabilidad a la oxidación, mientras que está libre o tiene una cantidad reducida de compuestos de amina de cadena larga que pueden ser motivo de preocupación por su toxicidad.

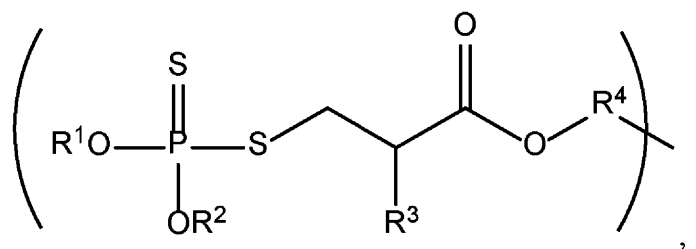
Descripción detallada

Diversas características y realizaciones preferidas se describirán a continuación a modo de ilustración no limitativa.

La tecnología descrita proporciona una composición (es decir, una composición, un compuesto o una mezcla de compuestos) que comprende un compuesto/material, o que contiene al menos un compuesto/material posiblemente mezclado con otros materiales, representado por la fórmula



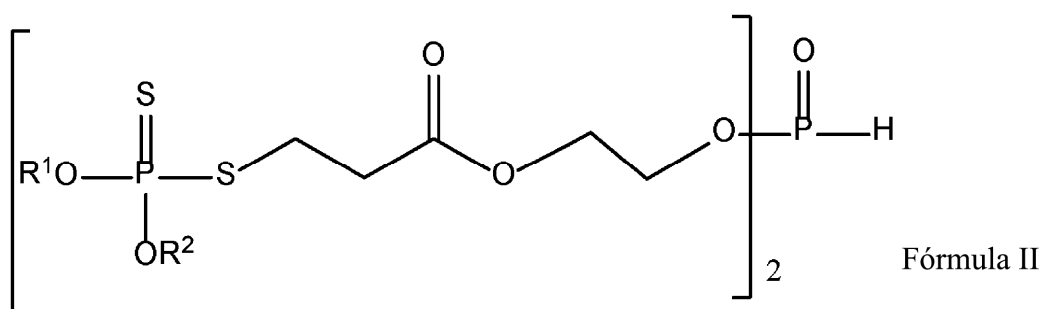
en donde R^1 y R^2 son cada uno independientemente grupos hidrocarbilo de 3 a 12 átomos de carbono, o de 6 a 8 átomos de carbono, o son grupos representados por



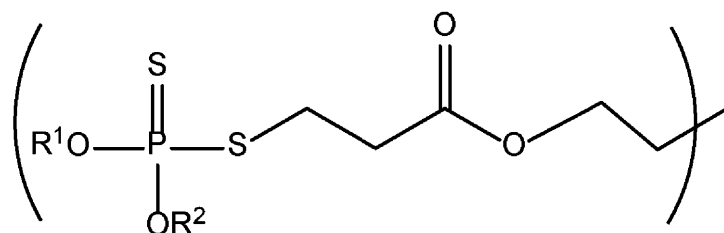
o en donde R^1 y R^2 junto con los átomos de O y P adyacentes forman un anillo que contiene de 2 a 6 átomos de carbono; R^3 es hidrógeno o un grupo metilo, R^4 es un grupo alquileo de 2 a 6 átomos de carbono, R^5 es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo de 1 a 12 átomos de carbono, y n es 1 o 2. El material representado por la fórmula anterior suele ser un compuesto neutro (o una mezcla de compuestos) ya que el átomo de hidrógeno que se muestra unido al fósforo no se considera particularmente ácido.

Los materiales de la tecnología descrita, en ciertas realizaciones, pueden estar nominalmente representados por la Fórmula I, sin especificar ningún material donde R^1 o R^2 son $(R^1O)(R^2O)P(S)SC_2H_3R^3COOR^4$ -, es decir, no como especies diméricas u oligoméricas. Es decir, R^1 y R^2 pueden ser nominalmente los grupos hidrocarbilo o cíclicos antes mencionados. Sin embargo, en la práctica real, los materiales pueden tender a ser mezclas más complicadas de varias estructuras. Por ejemplo, se cree que el producto intermedio de la fórmula $(R^1O)(R^2O)P(S)SC_2H_3R^3COOR^4OH$, que se describe con mayor detalle a continuación, puede reaccionar no solo con el fosfito objetivo (por ejemplo, dimetilfosfito), para dar la Fórmula I, sino que también puede reaccionar con un grupo alcoxi R^1O o R^2O - de un resto $(R^1O)(R^2O)P(S)SC_2H_3R^3COOR^4$ - formando así un resto dimérico $((R^1O)(R^2O)P(S)SC_2H_3R^3COOR^4-O)(R^2O)P(S)SC_2H_3R^3COOR^4$ - o incluso un resto oligomérico. Eventualmente, por supuesto, cualquier polimerización u oligomerización terminaría en una estructura en donde R^1 y R^2 son ambos grupos hidrocarbilo o alquilo. En ciertas realizaciones, la cantidad de especies diméricas, oligoméricas o superiores puede representar del 0 al 80 por ciento en peso, o del 0 al 50, o del 1 al 30, o del 2 al 20, o del 3 al 15 por ciento en peso de las especies que contienen fósforo y azufre. De manera similar, los grupos alquilo de cadena corta reactivos, tales como los grupos metilo, tales como los derivados del metanol, pueden estar presentes en una mezcla de reacción, originándose, por ejemplo, a partir de un reactante de dimetilfosfito. Por lo tanto, una parte de los grupos alcoxi en los restos de ditiofosfato pueden ser grupos de cadena corta como los grupos metoxi, aunque nominalmente R^1 y R^2 serían grupos hidrocarbilo de 3 a 12 átomos de carbono. La presencia de tales materiales puede considerarse como subproductos que no afectan al hecho de que el compuesto/material descrito está representado por la Fórmula I.

En ciertas realizaciones, el material de la composición puede estar representado por la fórmula



es decir, la fórmula I en la que R^3 es hidrógeno, R^4 es un grupo etileno y n es 2. Como en el caso de la Fórmula I, uno o ambos grupos R^1 o R^2 pueden grupos representados por



Ya sea en la Fórmula I o en la Fórmula II, en ciertas realizaciones R^1 y R^2 puede cada uno independientemente ser grupos alquilo C_6 o C_8 , o mezclas de los mismos, tales como grupos 2-etilhexilo o grupos 4-metil-2-pentilo o mezclas de los mismos.

Tal como se usa en la presente memoria descriptiva, la expresión "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 unido directamente al resto de la molécula (en el caso de un alcohol, unido directamente al grupo OH del alcohol) y que tiene predominantemente carácter de hidrocarburo. Los ejemplos de grupos hidrocarbilo incluyen:

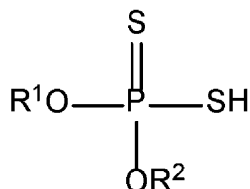
sustituyentes hidrocarburos, es decir, sustituyentes alifáticos (por ejemplo, alquilo o alquenilo), alicíclicos (por ejemplo, cicloalquilo, cicloalquenilo), y sustituyentes aromáticos sustituidos con aromáticos, alifáticos y alicíclicos, así como sustituyentes cíclicos en donde el anillo se completa 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 hidrocarburos del sustituyente (por ejemplo, halo (especialmente cloro y flúor), hidroxilo, alcoxilo, mercapto, alquilmercapto, nitro, nitroso y sulfoxilo);

sustituyentes hetero, es decir, sustituyentes que, aunque tienen un carácter predominantemente de hidrocarburo, en el contexto de esta invención, contienen distintos de carbono en un anillo o cadena compuesta por lo demás por átomos de carbono y abarca sustituyentes como piridilo, furilo, tienilo e imidazolilo. Los heteroátomos incluyen azufre, oxígeno y nitrógeno. En general, no más de dos, o no más de un sustituyente no hidrocarbonado estará presente por cada diez átomos de carbono en el grupo hidrocarbilo; alternatively, puede no haber sustituyentes no hidrocarbonados en el grupo hidrocarbilo.

La composición de la tecnología descrita, representada por la fórmula I o la fórmula II, se puede obtener o es obtenible haciendo reaccionar un ácido O,O'-dialquilditiofosfórico con un acrilato de hidroxialquilo o un metacrilato de hidroxialquilo, y haciendo reaccionar el producto del mismo con un fosfito de dialquilo.

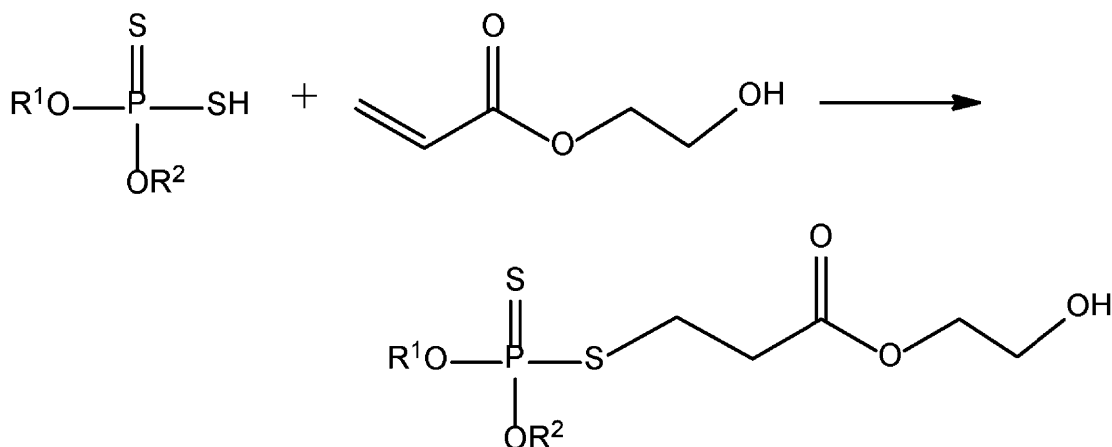
El ácido O,O'-dialquilditiofosfórico puede estar representado por



donde R^1 y R^2 son como se definen arriba. Este material se puede preparar haciendo reaccionar el alcohol o alcoholes $R^1\text{OH}$ y/o $R^2\text{OH}$ deseados con pentasulfuro de fósforo en condiciones conocidas. Por tanto, los alcoholes pueden ser alcoholes de 3 a 12 átomos de carbono, tales como propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, tercbutanol, n-pentanol y varios isómeros de pentanol como alcohol isopentílico, n-hexanol y varios isómeros de hexanol como 4-metil-2-pentanol, n-heptanol y sus isómeros, n-octanol y varios isómeros de octanol como alcohol isooctílico o 2-etilhexanol, varios isómeros de alcohol nonílico, varios isómeros de alcohol decílico, varios isómeros de alcohol undecílico, y varios isómeros de alcohol dodecílico. En ciertas realizaciones, se puede usar 4-metil-2-pentanol o 2-etilhexanol o mezclas de los mismos, lo que lleva a que R^1 y R^2 sean grupos 4-metil-2-pentilo o grupos 2-etilhexilo o mezclas de los mismos. En una realización R^1 y R^2 ambos son grupos 4-metil-2-pentilo. En otra realización R^1 y R^2 ambos son grupos 2-etilhexilo. En una realización, los grupos R^1 y R^2 son grupos derivados de una mezcla de alcohol isobutílico y alcoholes amílicos. En una realización, se derivan de una mezcla de 2-etilhexanol y 4-metil-2-pentanol. Tales mezclas se pueden obtener haciendo reaccionar pentasulfuro de fósforo con mezclas de alcoholes, lo que lleva a una mezcla aproximadamente estadística en los grupos R. También se pueden obtener mezclas haciendo reaccionar pentasulfuro de fósforo con alcoholes simples y a continuación mezclando los ácidos dialquilditiofosfóricos resultantes.

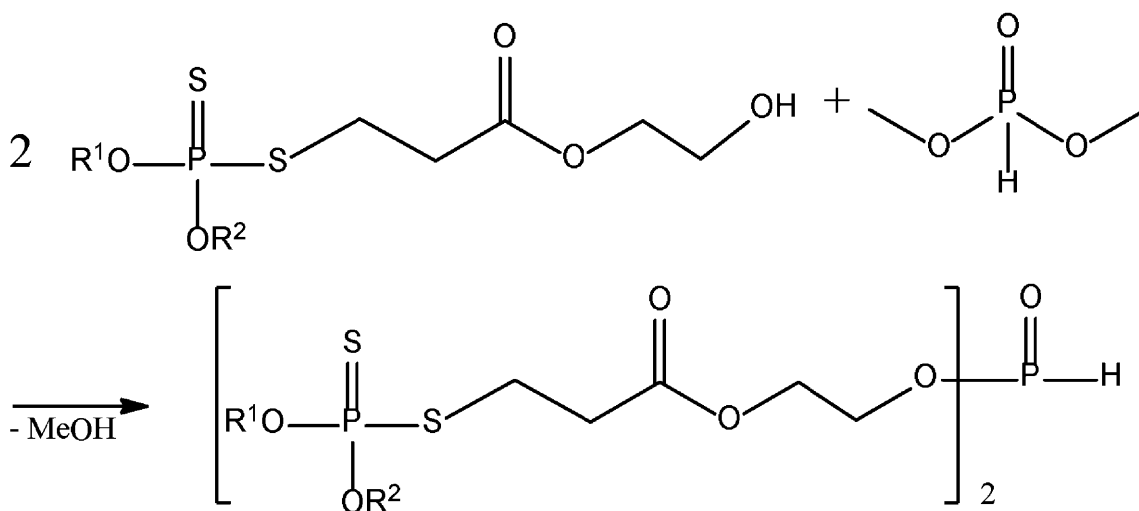
El ácido O,O'-dialquilditiofosfórico también puede ser una especie en la que R^1 y R^2 junto con los átomos de O y P adyacentes forman un anillo que contiene de 2 a 6 átomos de carbono. Tal estructura, en el caso de un anillo que contiene 2 carbonos, podría denominarse 2-mercapto-1,3,2-dioxafosfolano-2-sulfuro o un homólogo sustituido del mismo, pero en aras de la simplicidad se considerarán dentro de la nomenclatura de los ácidos dialquilditiofosfóricos. Dichos materiales se pueden preparar por reacción de pentóxido de fósforo con dioles tales como 1,2-dioles o 1,3-dioles, cuyos simples son etilenglicol y 1,3-propilenglicol, pero pueden contener átomos de carbono adicionales, cadenas, o anillos. La reacción con los dioles puede dar una mezcla de estructuras cíclicas y estructuras lineales.

El dialquilditiofosfato así preparado se hará reaccionar con un acrilato de hidroxialquilo o un metacrilato de hidroxialquilo. La funcionalidad S-H del dialquilditiofosfato se sumará al doble enlace etilénico de la estructura de (met)acrilato para formar un producto intermedio mediante una reacción representada por el siguiente esquema:



donde, en este caso, se ilustra acrilato de 2-hidroxietilo, es decir, R³ es H y R⁴ es etileno. La reacción se puede efectuar mezclando y opcionalmente calentando los reactantes a una temperatura algo elevada, por ejemplo, de 40 a 80 °C. Las cantidades molares relativas de dialquilditiofosfato y (met)acrilato de hidroxialquilo que se proporcionan a la reacción pueden ser de aproximadamente 1:1, como 0,90:1 a 1,10:1 o 0,95:1 a 1,05:1 o 1,00:1 a 1,08:1. Cualquier exceso de reactante puede eliminarse después de la reacción, si se desea, o puede permanecer en la mezcla de reacción.

El producto intermedio así preparado se hace reaccionar además con un fosfito de dialquilo, donde los grupos alquilo pueden contener independientemente de 1 a 12 átomos de carbono. Los grupos alquilo también pueden ser grupos alquilo inferior, tal como C1 a C6, o C1 a C4, o C1 a C3, o C1 o C2, tal como metilo. Un reactante adecuado es el fosfito de dimetilo (también conocido como hidrogenofosfito de dimetilo). Tras la reacción, el alcohol relativamente volátil resultante, tal como el metanol, puede eliminarse por destilación o extracción:



Esta reacción posterior también puede realizarse a una temperatura algo elevada, por ejemplo, de 80 a 110 °C, dependiendo de la volatilidad del alcohol resultante a eliminar y otros factores que serán bien conocidos por los expertos en la técnica. La reacción se puede realizar opcionalmente en presencia de una pequeña cantidad de base, tal como metóxido de sodio. Las cantidades molares relativas del producto intermedio y dialquifosfito que se proporcionan a la reacción pueden ser de aproximadamente 2:1, tal como 1,90:1 a 2,10:1 o a 1,95:1 a 2,05:1 o 1,96 a 2,00. Si se hacen reaccionar menos de 2 moles del producto intermedio con 1 mol del fosfito de dialquilo, la mezcla de productos resultante puede contener una cierta cantidad de material como en la fórmula I en donde n = 1; en tales casos, las relaciones molares relativas pueden estar en el intervalo de aproximadamente 1:1 (tal como 0,9:1 a 1,8:1 o 1,0:1 a 1,5:1) si se desea que el monoadducto esté presente en una cantidad más grande o superior. Las cantidades molares relativas del dialquilditiofosfato, el (met)acrilato de hidroxialquilo y el dialquifosfito pueden ser típicamente de aproximadamente 2:2:1. Debe reconocerse que el esquema de reacción anterior es algo idealizado y se puede esperar que la mezcla de productos real contenga otros isómeros, subproductos y materiales de partida sin reaccionar.

La primera etapa de la reacción, para preparar el producto intermedio, y la segunda etapa, la reacción con el fosfito de dialquilo, se pueden realizar en el mismo recipiente sin aislar el producto intermedio o, si se desea, se puede aislar el producto intermedio y posteriormente hacerlo reaccionar con el dialquilsfosfito.

5 El producto de la tecnología descrita puede usarse como aditivo en una composición lubricante. Su cantidad será típicamente la cantidad adecuada para proporcionar un rendimiento antidesgaste al lubricante. Dichas cantidades pueden ser normalmente del 0,01 al 5 por ciento o, en otras realizaciones, del 0,05 al 4 por ciento o del 0,1 al 3 por ciento en peso.

10 Un componente que se usa en ciertas realizaciones de la tecnología descrita es un aceite de viscosidad lubricante. Tales aceites adecuados incluyen aceites naturales y sintéticos, aceite derivado de hidrocrackeo, hidrogenación e hidroacabado, aceites no refinados, refinados, rerefinaos y mezclas de los mismos.

15 Los aceites no refinados son aquellos obtenidos directamente de una fuente natural o sintética generalmente sin (o con poco) tratamiento de purificación adicional.

Los aceites refinados son similares a los aceites no refinados, excepto que se han tratado adicionalmente en una o más etapas de purificación para mejorar una o más propiedades. Las técnicas de purificación son conocidas en la técnica e incluyen extracción con disolvente, destilación secundaria, extracción con ácido o base, filtración, percolación y similares.

Los aceites rerefinaos también se conocen como aceites rereivindicados o reprocesados, y se obtienen mediante procesos similares a los usados para obtener aceites refinados y a menudo se procesan adicionalmente mediante técnicas dirigidas a la retirada de los aditivos gastados y los productos de descomposición del aceite.

25 Los aceites naturales útiles para fabricar los lubricantes de la invención incluyen aceites animales, aceites vegetales (por ejemplo, aceite de ricino), aceites lubricantes minerales tales como aceites de petróleo líquido y aceites lubricantes minerales tratados con disolvente o tratados con ácido de los tipos y aceites parafínicos, nafténicos o mixtos, derivados de carbón o esquisto o mezclas de los mismos.

30 Los aceites lubricantes sintéticos son útiles e incluyen aceites de hidrocarburos tales como olefinas polimerizadas e interpolimerizadas (por ejemplo, polibutilenos, polipropilenos, copolímeros de propileno-isobutileno); poli(1-hexenos), poli(1-octenos), poli(1-decenos) y mezclas de los mismos; alquil-bencenos (por ejemplo, dodecilbencenos, tetradecilbencenos, dinonilbencenos, di-(2-etilhexil)-bencenos); polifenilos (por ejemplo, bifenilos, terfenilos, polifenilos alquilados); difenilalcanos, difenilalcanos alquilados, difenil éteres alquilados y difenil sulfuros alquilados y los derivados, análogos y homólogos de los mismos o mezclas de los mismos.

35 Otros aceites lubricantes sintéticos incluyen ésteres de poliol (tales como Priolube®3970), diésteres, ésteres líquidos de ácidos que contienen fósforo (por ejemplo, fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo y el éster dietílico de ácido decanofosfónico), o tetrahidrofuranos poliméricos. Los aceites sintéticos pueden producirse mediante reacciones de Fischer-Tropsch y normalmente pueden ser hidrocarburos de Fischer-Tropsch hidroisomerizados o ceras. En una realización, los aceites pueden prepararse mediante un procedimiento sintético de gas a líquido Fischer-Tropsch, así como otros aceites gas a líquido.

45 Los aceites de viscosidad lubricante también pueden definirse como se especifica en las Pautas de intercambiabilidad de aceite base del Instituto Americano del Petróleo (API). Los cinco grupos de aceite base son los siguientes: Grupo I (contenido de azufre >0,03 % en peso y/o <90 % en peso de saturados, índice de viscosidad 80-120); Grupo II (contenido de azufre <0,03 % en peso y ≥90 % en peso de saturados, índice de viscosidad 80-120); Grupo III (contenido de azufre <0,03 % en peso y ≥90 % en peso de saturados, índice de viscosidad ≥120); Grupo IV (todas las polialfaolefinas (PAO)); y Grupo V (todos los demás no incluidos en los Grupos I, II, III o IV). El aceite de viscosidad lubricante también puede ser un aceite base API Grupo II+, término que se refiere a un aceite base Grupo II que tiene un índice de viscosidad mayor que o igual a 110 y menor que 120, como se describe en la publicación SAE "Design Practice: Passenger Car Automatic Transmissions", cuarta edición, AE-29, 2012, página 12-9, así como en el documento US 8.216.448, columna 1, línea 57.

55 El aceite de viscosidad lubricante puede ser un aceite API Grupo IV o mezclas de los mismos, es decir, una polialfaolefina. La polialfaolefina se puede preparar mediante procesos catalizados por metaloceno o a partir de un proceso sin metaloceno.

60 El aceite de viscosidad lubricante comprende un aceite API Grupo I, Grupo II, Grupo III, Grupo IV, Grupo V o mezclas de los mismos.

A menudo, el aceite de viscosidad lubricante es un aceite API Grupo I, Grupo II, Grupo II+, Grupo III, Grupo IV o mezclas de los mismos. Alternativamente, el aceite de viscosidad lubricante es a menudo un aceite API Grupo II, Grupo II+, Grupo III o Grupo IV o mezclas de los mismos. Alternativamente, el aceite de viscosidad lubricante es a menudo un aceite API Grupo II, Grupo II+, Grupo III o mezclas de los mismos.

La cantidad de aceite de viscosidad lubricante presente es normalmente el resto que permanece después de restar del 100 % en peso la suma de la cantidad del aditivo como se describe en el presente documento a continuación y los otros aditivos de rendimiento. Las cantidades adecuadas pueden incluir del 60 al 98 por ciento en peso, o del 70 al 95, o del 75 al 92, o del 80 al 90 por ciento.

La composición lubricante puede estar en forma de un concentrado y/o un lubricante completamente formulado. Si la composición lubricante de la invención está en forma de un concentrado (que puede combinarse con aceite adicional para formar, total o parcialmente, un lubricante terminado), la razón de los componentes de la invención con respecto al aceite de viscosidad lubricante y/o al aceite diluyente incluye los intervalos de 1:99 a 99:1 en peso, o de 80:20 a 10:90 en peso.

Otro componente que se usa con frecuencia es un modificador de viscosidad. Los modificadores de viscosidad (VM) y los modificadores de viscosidad de los dispersantes (DVM) son bien conocidos. Los ejemplos de VM y DVM pueden incluir polimetacrilatos, poliácridatos, poliolefinas, copolímeros de vinilo aromático-dieno hidrogenados (por ejemplo, estireno-butadieno, estireno-isopreno), copolímeros de estireno-éster maleico y sustancias poliméricas similares que incluyen homopolímeros, copolímeros y copolímeros de injerto. El DVM puede comprender un polímero de metacrilato que contiene nitrógeno, por ejemplo, un polímero de metacrilato que contiene nitrógeno derivado de metacrilato de metilo y dimetilaminopropilamina.

Los ejemplos de VM y DVM disponibles comercialmente y sus tipos químicos pueden incluir los siguientes: poliisobutilenos (tales como Indopol™ de BP Amoco o Parapol™ de ExxonMobil); copolímeros de olefina (tales como Lubrizol™ 7060, 7065 y 7067 de Lubrizol y Lucant™ HC-2000L 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 polimetacrilato de injerto de olefina (tales como Viscoplex™ 2-500 y 2-600 de RohMax); y polímeros en estrella de poliisopreno hidrogenado (tales como Shellvis™ 200 y 260, de Shell). Los modificadores de viscosidad que se pueden usar se describen en las patentes de EE. UU. 5.157.088, 5.256.752 y 5.395.539. Los VM y/o DVM pueden usarse en el fluido funcional a una concentración de hasta el 20 % en peso. Pueden usarse concentraciones del 1 al 12 % o del 3 al 10 % en peso.

La formulación lubricante puede contener, además de la composición de compuesto de fósforo descrita anteriormente, uno o más agentes antidesgaste y/o agentes de presión extrema de fósforo convencionales. Alternativamente, la formulación lubricante puede estar libre de tales agentes convencionales. El agente de presión extrema y/o antidesgaste de fósforo convencional puede estar presente en una cantidad del 0 % en peso al 10 % en peso, del 0 % en peso al 8 % en peso, del 0 % en peso al 6 % en peso, del 0,05 % en peso al 2,5 % en peso, del 1 % en peso al 2 % en peso, y del 0,05 % en peso al 4 % en peso de la composición lubricante. Los agentes adecuados incluyen los descritos en la patente de EE. UU. 3.197.405; véanse, por ejemplo, los ejemplos 1 a 25 de la misma.

El agente antidesgaste y/o de presión extrema de fósforo convencional puede incluir un compuesto de fósforo no iónico, una sal de amina de un compuesto de fósforo distinta de las descritas anteriormente (tal como una sal de amina de una mezcla de ésteres de ácido monoalquil y dialquil fosfórico), una sal de amonio de un compuesto de fósforo distinto de los descritos anteriormente, un dialquilditiofosfato metálico, un dialquifosfato metálico o mezclas de los mismos. En una realización, el agente de presión extrema o antidesgaste de fósforo convencional se selecciona del grupo que consiste en un compuesto de fósforo no iónico, un dialquilditiofosfato metálico, un dialquifosfato metálico y mezclas de los mismos.

En una realización, el agente antidesgaste y/o de presión extrema de fósforo convencional incluye un dialquilditiofosfato metálico. Los grupos alquilo del dialquilditiofosfato pueden ser lineales o ramificados y pueden contener de 2 a 20 átomos de carbono, siempre que el número total de carbonos sea suficiente para hacer que el dialquilditiofosfato metálico sea soluble en aceite. El metal del dialquilditiofosfato metálico incluye típicamente metales monovalentes o divalentes. Los ejemplos de metales adecuados incluyen sodio, potasio, cobre, calcio, magnesio, bario o zinc. En una realización, el ácido, sal o éster que contiene fósforo es un dialquilditiofosfato de zinc. Los ejemplos de dialquifosfatos de zinc adecuados (a menudo denominados ZDDP, ZDP o ZDTP) incluyen di-(2-metilpropil) ditiofosfato de zinc, di-(amil) ditiofosfato de zinc, di-(1,3-dimetilbutil) ditiofosfato de zinc, di-(heptil) ditiofosfato, di-(octil) ditiofosfato de zinc, di-(2-etilhexil) ditiofosfato de zinc, di-(nonil) ditiofosfato de zinc, di-(decil) ditiofosfato de zinc, di-(dodecil) ditiofosfato de zinc, di-(dodecilfenil) ditiofosfato de zinc, di-(heptilfenil) ditiofosfato de zinc y ZDDP preparados a partir de alcoholes mixtos tales como alcoholes metilpropílico y amílico, alcoholes 2-etilhexílico e isopropílico, o alcoholes 4-metil-2-pentílico e isopropílico; o mezclas de los mismos.

En una realización, el agente antidesgaste y/o de presión extrema de fósforo convencional incluye un hidrocarbifosfato o dihidrocarbifosfato metálico. El grupo hidrocarbilo del dialquifosfato metálico incluye un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada, un grupo alquilo cíclico, un grupo alqueno de cadena lineal o ramificada, un grupo arilo o un grupo arilalquilo. En una realización, el grupo hidrocarbilo del dialquifosfato metálico es un grupo alquilo soluble en aceite.

El grupo alquilo normalmente incluye de aproximadamente 1 a aproximadamente 40, o de aproximadamente 4 a aproximadamente 40, o de aproximadamente 4 a aproximadamente 20, o de aproximadamente 6 a aproximadamente 16 átomos de carbono. En el documento WO 2008/094759, párrafos 0069 a 0076, se enumeran ejemplos de grupos hidrocarbilo o alquilo adecuados.

En una realización, el hidrocarbilsulfato o dihidrocarbilsulfato metálico incluye una sal metálica de un sulfato de monoalquilo y, en otra realización, una sal metálica de un sulfato de dialquilo. En una realización, el metal del hidrocarbilsulfato o dihidrocarbilsulfato metálico es un metal monovalente, en otra realización el metal es divalente y en otra realización el metal es trivalente. El metal del hidrocarbilsulfato o dihidrocarbilsulfato metálico puede incluir aluminio, calcio, magnesio, estroncio, cromo, hierro, cobalto, níquel, zinc, estaño, manganeso, plata o mezclas de los mismos. En una realización, el metal es zinc.

En una realización, la composición lubricante comprende además un organosulfuro. En una realización, el organosulfuro comprende al menos uno de polisulfuro, compuesto de tiadiazol o mezclas de los mismos. En diferentes realizaciones, el organosulfuro está presente en un intervalo del 0 % en peso al 10 % en peso, del 0,01 % en peso al 10 % en peso, del 0,1 % en peso al 8 % en peso, del 0,25 % en peso al 6 % en peso, del 2 % en peso al 5 % en peso, o del 3 % en peso al 5 % en peso de la composición lubricante.

Los ejemplos de un tiadiazol incluyen 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol u oligómeros del mismo, un 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol sustituido con hidrocarbilo, un 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol sustituido con hidrocarbilitio, u oligómeros del mismo. Los oligómeros de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol sustituido con hidrocarbilo normalmente se forman formando un enlace azufre-azufre entre unidades de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol para formar oligómeros de dos o más de dichas unidades de tiadiazol. Se encuentran más ejemplos de compuestos de tiadiazol en el documento WO 2008/094759, párrafos 0088 a 0090.

El organosulfuro puede ser alternativamente un polisulfuro. En una realización, al menos aproximadamente el 50 % en peso de las moléculas de polisulfuro son una mezcla de trisulfuros o tetrasulfuros. En otras realizaciones, al menos aproximadamente el 55 % en peso, o al menos aproximadamente el 60 % en peso de las moléculas de polisulfuro son una mezcla de trisulfuros o tetrasulfuros. Los polisulfuros incluyen polisulfuros orgánicos sulfurados de aceites, ácidos grasos o ésteres, olefinas o poliolefinas.

Los aceites que se pueden sulfurar incluyen aceites naturales o sintéticos tales como aceites minerales, aceite de manteca de cerdo, ésteres de carboxilato derivados de alcoholes alifáticos y ácidos grasos o ácidos carboxílicos alifáticos (por ejemplo, oleato de miristilo y oleato de oleilo), y ésteres o glicéridos insaturados sintéticos.

Los ácidos grasos incluyen aquellos que contienen de 8 a 30 o de 12 a 24 átomos de carbono. Los ejemplos de ácidos grasos incluyen oleico, linoleico, linolénico y aceite de resina. Ésteres de ácidos grasos sulfurados preparados a partir de ésteres de ácidos grasos insaturados mixtos, como los que se obtienen a partir de grasas animales y aceites vegetales, incluyendo aceite de resina, aceite de linaza, aceite de soja, aceite de colza y aceite de pescado.

El polisulfuro también se puede derivar de una olefina derivada de una amplia gama de alquenos, típicamente con uno o más dobles enlaces. Las olefinas en una realización contienen de 3 a 30 átomos de carbono. En otras realizaciones, las olefinas contienen de 3 a 16 o de 3 a 9 átomos de carbono. En una realización, la olefina sulfurada incluye una olefina derivada de propileno, isobutileno, penteno o mezclas de los mismos. En una realización, el polisulfuro comprende una poliolefina derivada de la polimerización, mediante técnicas conocidas, de una olefina como se ha descrito anteriormente. En una realización, el polisulfuro incluye tetrasulfuro de dibutilo, éster metílico sulfurado de ácido oleico, alquilfenol sulfurado, dipenteno sulfurado, dicitopentadieno sulfurado, terpeno sulfurado y aductos de Diels-Alder sulfurado; hidrocarburos fosfosulfurados.

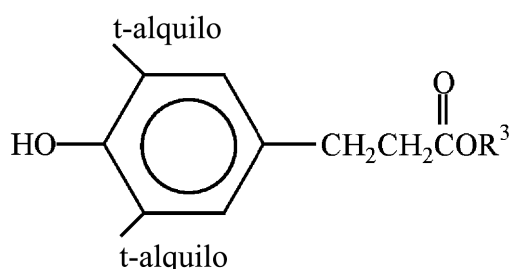
En una realización, la composición lubricante comprende además un modificador de la fricción. En diferentes realizaciones, el modificador de fricción está presente en una cantidad del 0 % en peso al 7 % en peso, del 0,1 % en peso al 6 % en peso, del 0,25 % en peso al 5 % en peso, o del 0,5 % en peso al 5 % en peso de la composición lubricante.

El modificador de fricción incluye aminas grasas, ésteres de glicerol borados, amidas de ácidos grasos, epóxidos grasos no borados, epóxidos grasos borados, aminas grasas alcoxiladas, aminas grasas alcoxiladas boradas, sales metálicas de ácidos grasos, imidazolin grasas, sales metálicas de salicilatos de alquilo (que también puede denominarse detergente), sales metálicas de sulfonatos (que también puede denominarse detergente), productos de condensación de ácidos carboxílicos o polialquilen-poliaminas, o amidas de compuestos de hidroxialquilo. En una realización, el modificador de fricción incluye un éster de ácido graso de glicerol. Los ácidos grasos pueden comprender moléculas que contienen de 6 a 24, o de 8 a 18 átomos de carbono. En una realización, el modificador de fricción puede comprender el producto de ácido isosteárico con tetraetilenpentamina. En el documento WO 2008/094759, párrafos 0100 a 0113, se encuentra una lista más detallada de posibles modificadores de fricción.

La composición de la invención incluye además opcionalmente al menos otro aditivo de rendimiento. Los otros aditivos de rendimiento incluyen desactivadores de metales, detergentes, dispersantes, dispersantes borados, antioxidantes,

inhibidores de corrosión, inhibidores de espuma, desemulsionantes, depresores del punto de fluidez, agentes de expansión de sellos y mezclas de los mismos. Los inhibidores de espuma pueden ser útiles porque, en algunas realizaciones, los compuestos de fósforo de la presente tecnología pueden tender a mejorar la formación de espuma, particularmente cuando los compuestos de fósforo están presentes en concentraciones más altas, tal como el 0,5 por ciento o más, o el 1,0 por ciento o más, por ejemplo el 1,1 al 3 por ciento en peso. En diferentes realizaciones, la cantidad combinada total de los otros compuestos aditivos del rendimiento está presente del 0 % en peso al 25 % en peso, de aproximadamente el 0,1 % en peso al 15 % en peso, o del 0,5 % en peso al 10 % en peso de la composición lubricante. Aunque uno o más de los otros aditivos de rendimiento pueden estar presentes, es común que los otros aditivos de rendimiento estén presentes en diferentes cantidades entre sí.

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



en donde R^3 es un grupo hidrocarbilo tal como un grupo alquilo que contiene, por ejemplo, de 1 a 18 o de 2 a 12 o de 2 a 8 o de 2 a 6 átomos de carbono; y t-alquilo puede ser t-butilo. Dichos antioxidantes se describen con mayor detalle en la patente de EE. UU. 6.559.105.

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 difenilamina di-nonilada y mono-nonilada.

Los antioxidantes también incluyen olefinas sulfuradas tales como monosulfuros o disulfuros o mezclas de los mismos. Estos materiales generalmente tienen enlaces de sulfuro de 1 a 10 átomos de azufre, por ejemplo, de 1 a 4, o de 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 fabricadas a partir de los mismos, terpenos o aductos de Diels-Alder. Los detalles de los métodos para preparar algunos de estos materiales sulfurados se pueden encontrar en las patentes de EE. UU. n.º 3.471.404 y 4.191.659.

Los compuestos de molibdeno también pueden servir como antioxidantes, y estos materiales también pueden cumplir otras funciones, tales como agentes antidesgaste o modificadores de fricción. La patente de EE. UU. n.º 4.285.822 describe 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.

Por supuesto, las cantidades típicas de antioxidantes dependerán del antioxidante específico y de su eficacia individual, pero las cantidades totales ilustrativas pueden ser del 0,01 al 5 por ciento en peso o del 0,15 al 4,5 por ciento o del 0,2 al 4 por ciento. Los detergentes incluyen detergentes neutros o sobrebasificados, newtonianos o no newtonianos, sales básicas de metales alcalinos, alcalinotérreos o de transición con uno o más de un fenato, un fenato sulfurado, un sulfonato, un ácido carboxílico, un ácido de fósforo, un ácido mono y/o ditiofosfórico, una saligenina, un salicilato de alquilo y un salixerato.

Los dispersantes incluyen alquenilsuccinimidas de cadena larga N-sustituidas, así como productos de condensación de Mannich, así como versiones tratadas posteriormente de los mismos. Los dispersantes tratados posteriormente incluyen aquellos por reacción con urea, tiourea, dimercaptotiadiazoles, disulfuro de carbono, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, anhídridos succínicos sustituidos con hidrocarburos, nitrilos, epóxidos, compuestos de boro y compuestos de fósforo. En una realización, el dispersante incluye una poliisobutilensuccinimida borada. Típicamente, el peso molecular promedio en número del poliisobutileno oscila de aproximadamente 450 a 5000, o de 550 a 2500. En diferentes realizaciones, el dispersante está presente en una cantidad del 0 % en peso al 10 % en peso, del 0,01 % en peso al 10 % en peso, o del 0,1 % en peso al 5 % en peso de la composición lubricante.

Los inhibidores de corrosión incluyen octanoato de octilamina, productos de condensación de ácido o anhídrido dodecenil succínico, productos de condensación de un ácido graso tal como ácido oleico con una poliamina o un compuesto de tiadiazol descrito anteriormente. Los desactivadores de metales incluyen derivados de benzotriazoles (normalmente toliltriazol), 1,2,4-triazoles, benzimidazoles, 2-alquilditioimidazoles o 2-alquilditiobenzotiazoles.

Los inhibidores de espuma incluyen copolímeros de acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo y opcionalmente acetato de vinilo. Los desemulsionantes incluyen fosfatos de trialquilo, polietilenglicoles, poli(óxidos de etileno), poli(óxidos de propileno) y polímeros de (óxido de etileno-óxido de propileno). Los depresores del punto de fluidez incluyen ésteres de anhídrido maleico-estireno, polimetacrilatos, poliacrilatos o poliacrilamidas. Los agentes de hinchamiento de sello incluyen Exxon Necton-37™ (FN 1380) y Exxon Mineral Seal Oil (FN 3200).

El lubricante descrito en el presente documento puede usarse en un método para lubricar una superficie, que comprende suministrarle el lubricante descrito en el presente documento. La superficie puede ser parte de una transmisión, un embrague, un engranaje, un sistema hidráulico, un sistema de trabajo de metales o un motor de combustión interna. La superficie puede ser parte de un tractor agrícola o un vehículo para uso fuera de la carretera o, alternativamente, un equipo de engranajes para uso en la carretera. Cada uno de dichos dispositivos o sistemas puede tener necesidades de lubricante individualizadas que pueden satisfacerse mediante la inclusión de uno o más aditivos, como será evidente para los expertos en la técnica.

En una realización, la composición lubricante descrita en el presente documento puede ser una grasa, y tales composiciones normalmente comprenderán además un espesante de grasa. El espesante de grasa incluye materiales derivados de (i) polvos inorgánicos como arcilla, organoarcillas, bentonita, sílice pirógena, calcita, negro de humo, pigmentos, ftalocianina de cobre o mezclas de los mismos, (ii) un ácido carboxílico y/o éster (tal como ácido monocarboxílico o policarboxílico y/o éster del mismo), (iii) una poliurea o diurea, o (iv) mezclas de los mismos. En el documento WO 2008/094759, párrafos 0135 a 0145, se encuentra una descripción detallada de espesantes de grasa específicos. Una composición de grasa también puede contener uno o más desactivadores de metales, antioxidantes, agentes antidesgaste, inhibidores de oxidación, modificadores de viscosidad, agentes de presión extrema (como se describe anteriormente) o una mezcla de dos o más de los mismos.

En una realización, la presente tecnología proporciona un método para lubricar un dispositivo de transmisión (tal como un engranaje, un eje o una transmisión) que comprende suministrar al dispositivo de transmisión una composición lubricante descrita en el presente documento. El dispositivo de transmisión puede comprender al menos uno de un engranaje, una caja de cambios, un engranaje de eje, una transmisión de tracción, una transmisión automática o una transmisión manual. En una realización, el dispositivo de transmisión es una transmisión manual o un engranaje, una caja de cambios o un engranaje de eje. La transmisión automática puede ser una transmisión continuamente variable (CVT), una transmisión infinitamente variable (IVT), una transmisión toroidal, un embrague convertidor de par de deslizamiento continuo (CSTCC), una transmisión automática escalonada o una transmisión de doble embrague (DCT).

Sin embargo, la cantidad de cada componente químico se presenta exclusiva de cualquier disolvente o aceite diluyente, que puede estar habitualmente presente en el material comercial, a menos que se indique lo contrario. A menos que se indique lo contrario, cada sustancia química o composición a la que se hace referencia en el presente documento debe interpretarse como un material de calidad comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados y otros materiales tales como los que normalmente se entiende que están presentes en la calidad comercial.

Como se usa en el presente documento, el término "producto de condensación" pretende abarcar ésteres, amidas, imidas y otros 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 realmente se lleva a cabo 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 tecnología descrita en el presente documento es útil para proporcionar un buen rendimiento antidesgaste a una composición lubricante, que puede entenderse mejor con referencia a los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1, parte 1. A un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 5 l equipado con un tubo de entrada de nitrógeno bajo la superficie, un termopar, un agitador mecánico de varilla de vidrio y un condensador de agua fría Friedrichs conectado a una trampa de hidróxido de sodio al 25 % y una trampa de blanqueo se le añade acrilato de 2-hidroxietilo (97 % de pureza, 797 g, 6,65 mol) que se calienta a 40 °C. A esto se le añade ácido O,O'-di(4-metil-2-pentil)ditiofosfórico (2500 g, 6,86 mol, basado en el índice de acidez total por análisis) gota a gota durante 2 horas (puede ser de 1 a 2,5 horas) utilizando un embudo de adición de presión igualada, con una temperatura entre 55 °C y 65 °C. Una vez completada la adición, la temperatura de reacción se ajusta a 65 °C (puede ser de 65 a 70 °C) y la reacción se agita a esta temperatura durante 7 horas (puede ser de 3 a 5 horas o hasta que se consume el acrilato de

hidroxietilo). El producto intermedio resultante se deja enfriar a temperatura ambiente para dar un líquido (3297 g) y se almacena en atmósfera inerte.

Ejemplo 1, parte 2. A un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 5 l equipado de forma similar se añade el producto intermedio de la parte 1 (2872 g, 8,00 moles, basado en la cantidad de grupos OH disponibles, por análisis). Se añade metóxido de sodio anhidro (1 g, 18,5 mmol) en una porción y se deja agitar la reacción durante 5 minutos más. Se añade fosfito de dimetilo (449 g, 4,08 moles) en una porción y la reacción se calienta lentamente a 95 °C mientras se inyecta nitrógeno a través del tubo de superficie a aproximadamente 28 l/hora (~0,028 m³/h (~1,0 sfch)). La mezcla de reacción se mantiene a 95 °C (puede ser de 90 a 100 °C) durante 8 horas recogiendo el destilado y eliminándolo a través de una trampa Dean-Stark. La mezcla de reacción se evapora a 95 °C durante 2 horas a presión reducida (2,7 kPa, 20 mm Hg), proporcionando destilado adicional. Se añaden al matraz 30 g de auxiliar de filtración, secado durante la noche en un horno ajustado a 90 °C y se deja agitar durante 15 minutos más. Se utilizan 55 g de auxiliar de filtración adicional para envasar una torta de filtración en un embudo Büchner al vacío. A continuación, se filtra el contenido del matraz de 5 l a través de esta torta y el producto resultante se obtiene como un líquido transparente de color marrón amarillento pálido (2802 g).

El método alternativo al Ejemplo 1, parte 2 es el siguiente. A un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 3 l equipado de forma similar se le añade el producto intermedio de la parte 1 (1000 g, 2,05 moles, basado en la cantidad molar de acrilato de 2-hidroxietilo). A esto se le añade un 1,5 % en peso (puede ser 1-3 % en peso) de una poliamida amina (producto de ácido isoesteárico con tetraetilenpentamina) y la reacción se calienta a 60 °C. Se añade fosfito de dimetilo (113 g, 1,02 moles) en una porción y la reacción se calienta lentamente a 95 °C mientras se inyecta nitrógeno a través del tubo de superficie a aproximadamente 14 l/hora (0,014 m³/h (~0,5 sfch)). La mezcla de reacción se mantiene a 95-100 °C durante 8 horas y el destilado se recoge y elimina mediante una trampa Dean-Stark. La mezcla de reacción se evapora a 95 °C durante 2 horas a presión reducida (2,7 kPa, 20 mm Hg), proporcionando destilado adicional. Se añaden al matraz 10 g de auxiliar de filtración, se seca durante la noche en un horno ajustado a 90 °C, y se deja agitar durante 15 minutos más. Se utilizan 20 g de auxiliar de filtración adicional para envasar una torta de filtración en un embudo Büchner al vacío. A continuación, se filtra el contenido del matraz de 3 l a través de esta torta y se obtiene el producto resultante como un líquido transparente/marrón amarillento pálido (930 g).

Ejemplo 3, parte 1. A un matraz de fondo redondo de 5 l que contiene 1824,0 g (4,38 moles) de ditiofosfato de O,O'-di-2-etilhexilo se le añaden en una porción 541,0 g (4,52 moles, 1,03 equivalente molar) de acrilato de 2-hidroxietilo (97 % puro) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se calienta a 85 °C y después se deja agitar a esta temperatura durante 4 horas mientras se sopla nitrógeno debajo de la superficie. Después de cuatro horas, se detiene la reacción y el material resultante se enfría y se usa en la siguiente etapa sin aislamiento.

Parte 2. Un matraz de fondo redondo de 2 l equipado con un adaptador Dean-Stark, entrada de nitrógeno y un condensador de agua se carga con el producto de la etapa anterior (1245,0 g). A esto se añaden 145,5 g de dimetilfosfito en una porción a 25 °C. La mezcla de reacción se calienta a 125 °C durante 4 horas, tiempo durante el cual se elimina el metanol y se recoge en el adaptador Dean Stark. Después de eliminar la cantidad teórica de metanol, se interrumpe el calentamiento y se recoge el producto resultante (1310,0 g).

Ejemplos 4, 5 y 6 (referencia). Los productos de los Ejemplos 3 y 1, así como una composición convencional que contiene fósforo, se añaden por separado a una formulación lubricante característica de un fluido de tractor agrícola. La formulación incluye los siguientes componentes (cada uno presentado en una base libre de aceite):

Modificadores de viscosidad, 2,0 %

Dispersante de succinimida multifuncional, 0,42 %

Antioxidantes, 0,42 %

Fosfito de dibutilo 0,42 %

Detergente de alquilbencenosulfonato de calcio sobrebásificado, 0,36 %

Modificador de fricción de carboxilato de zinc, 0,33 %

Modificador de fricción monoglicérido, 0,25 %

Modificador de fricción que contiene boro, 0,2 %

Modificador de fricción de éster de tartrato, 0,185 %

Ésteres/amidas/imidas alquilsuccínicos, 0,28 %

Condensado de ácido graso/poliamina, 0,25 %

Inhibidores de corrosión, 0,25 %

Agente de presión extrema que contiene azufre, 0,195 %

5 Agentes antiespumantes y otros componentes minoritarios, < 0,05 %

Aceites minerales de viscosidad lubricante, incluidos los aceites diluyentes - balance hasta = 100 %

10 Las cantidades de ciertos materiales que contienen fósforo se añaden a la formulación base anterior en las cantidades que se muestran en la siguiente tabla:

Ejemplo	4	5	6 (referencia)
producto de:	Ej. 3	Ej. 1	Mezcla compleja de mono y diésteres de ácido fosfórico, sal de alquilamina C12-14 (material comercial)
cantidad, %	0,577	0,577	0,577

20 Los lubricantes formulados se someten a una prueba de desgaste FZG de baja velocidad. Se hace funcionar una máquina de prueba de aceite para engranajes FZG durante 120 h a 9 rpm, primero a 90 °C (0 – 40 horas) después se eleva a 120 °C (40 – 80 horas), después nuevamente a 90 °C (80-120 horas). Los engranajes de prueba se pesan antes y después de cada segmento de prueba y se informa la pérdida de peso al mg más cercano. Los resultados se informan en la siguiente tabla:

Ejemplo	4	5	6 (referencia)
Desgaste de FZG, mg			
40 horas	21	19	33
80 horas	26	19	43
120 horas	30	34	46

35 Los resultados muestran que los materiales de la tecnología descrita proporcionan una buena protección contra el desgaste.

40 Los materiales de los Ejemplos 1, 2 y 3 contienen una estructura de fosfito (así como las estructuras de ditiofosfato) debido a la reacción en la etapa 2 con dimetilfosfito. Un material como el de los Ejemplos 1 y 3 (como se prueba en los Ejemplos 4 y 5) se compara con un material similar con una estructura de fosfato, a saber, fosfato de tris(acrilolioxietilo). Se preparan dos formulaciones lubricantes: una que contiene el fosfito de la presente invención (como en el Ejemplo 1) y la segunda que contiene una cantidad comparable de fosfato de tris(acrilolioxietilo), como se muestra en la siguiente Tabla:

Componente, %	Ej. 7	Ej. de referencia 8
Fosfito a partir de Ej. 1	1,1	
Fosfato de tris(acrilolioxietilo)		1,15
Paquete de dispersante	0,87	0,87
Detergente de sulfonato de Ca sobrebásificado	0,32	0,32
Olefina sulfurada	0,2	0,2
Anticorrosivos, antiespumantes, emulsionantes y antioxidantes	0,94	0,94
Paquete modificador de fricción	0,5	0,5
Paquete modificador de viscosidad	1,9	1,9
Depresor del punto de fluidez	0,1	0,1
Aceite mineral del grupo II + aceites diluyentes	94	94

65 Los materiales del Ejemplo 7 y el Ejemplo de referencia 8 se someten a varias pruebas. La prueba Mercon V Falex EP se basa en la norma ASTM D3233. Un eje giratorio de acero (290 rpm) se hace funcionar entre dos bloques en V de acero estacionarios sumergidos en fluido de prueba. Se aplica carga a los bloques en V a 1334 N durante 5 minutos y 2224 N durante 2 minutos. A continuación, se aplica la carga en incrementos de 1112 N durante 1 minuto de cada

etapa hasta que ocurre el fallo del eje. Esto se hace por duplicado para dos temperaturas, 100 °C y 150 °C, y se ejecuta por separado en dos laboratorios. Los resultados se muestran en la tabla a continuación. Los valores más altos son mejores:

Mercon V Falex		Ej. 7	Ej. de ref. 8
Laboratorio 1:	100 °C	340 kg (750 libras)	227 kg (500 libras)
	150 °C	370 kg (875 libras)	181 kg (400 libras)
Laboratorio 2:	100 °C	624 kg (1373 libras)	454 kg (998 libras)
	150 °C	567 kg (1247 libras)	454 kg (998 libras)

Las mismas formulaciones lubricantes se someten a una prueba de equipo alternativo de alta frecuencia (HFRR). La prueba utiliza una configuración de bola sobre disco para medir el desgaste, el coeficiente de fricción promedio y el porcentaje de película de aceite. Se tratan 10 ml de muestra con hidróperóxido de cumeno al 1 % y se coloca una muestra de 2 ml en el depósito del aparato. Un brazo vibrador que sostiene una bola de acero que no gira, cargada con 500 g, se pone en contacto con un disco de prueba sumergido en la muestra. La reciprocidad es de 1 mm, 20 Hz, durante 75 minutos a 105 °C. Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

HFRR	Ej. 7	Ej. de ref. 8
Grosor de película	73 %	66 %
Coeficiente de fricción	0,176	0,173
Marca de desgaste, μm	258	287

Las mismas formulaciones lubricantes se someten a una prueba de tractor FZG según la norma ASTM D4988-13. La pérdida de peso de los engranajes de prueba y la inspección visual se informan después de la prueba. Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Prueba de tractor FZG	Ej. 7	Ej. de ref. 8
Pérdida por desgaste, g	0,022	0,027
Resultados de inspección, dientes de piñón y dientes de engranaje	Rastro de desgaste	Rastro de desgaste

Las mismas formulaciones lubricantes se someten a la prueba FZG de baja velocidad como se describe anteriormente. Los resultados se muestran en la tabla a continuación:

Ejemplo	Ej. 7	Ej. de ref. 8
Desgaste de FZG, mg		
40 horas	17	10
80 horas	33	31
120 horas	39	46

Los resultados muestran que el material de la tecnología descrita muestra un rendimiento mejorado en comparación con el fosfato de tris (acrilolioxietilo).

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

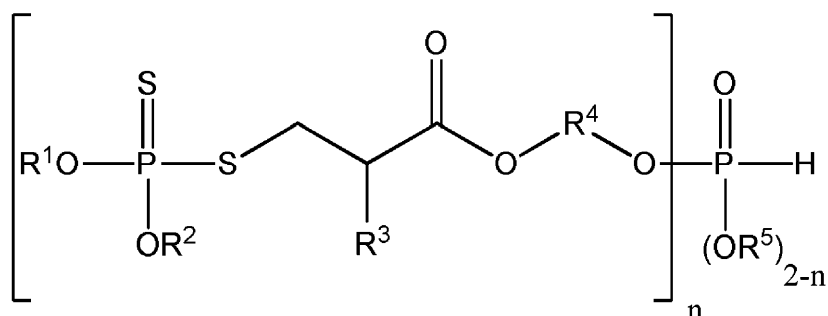
Debe entenderse que los límites de la cantidad superior e inferior, del intervalo y de la razón establecidos en el presente documento pueden combinarse independientemente. Similarmente, los intervalos y cantidades para cada elemento de la invención pueden usarse junto con intervalos o cantidades para cualquiera de los otros elementos.

Como se usa en el presente documento, la expresión de transición "que comprende", que es sinónimo de "que incluye", "que contiene" o "caracterizado por" es inclusiva o abierta y no excluye elementos o etapas de método adicionales no mencionados. Sin embargo, en cada mención de "que comprende" en el presente documento, se pretende que la expresión también abarque, como realizaciones alternativas, las expresiones "que consiste esencialmente en" y "que consiste en", donde "que consiste en" excluye cualquier elemento o etapa no especificados y "que consiste esencialmente en" permite la inclusión de elementos o etapas adicionales no mencionados que no afectan materialmente a las características esenciales o básicas y novedosas de la composición o método en consideración. La expresión "que consiste en" o "que consiste esencialmente en", cuando se aplica a un elemento de una reivindicación, pretende restringir todas las especies del tipo representado por ese elemento, a pesar de la presencia de "que comprende" en otra parte de la reivindicación. En ciertas jurisdicciones, la mención de uno o más valores más estrechos para un rango numérico o la mención de una selección más restringida de elementos de una lista más amplia significa que tales menciones representan realizaciones preferidas.

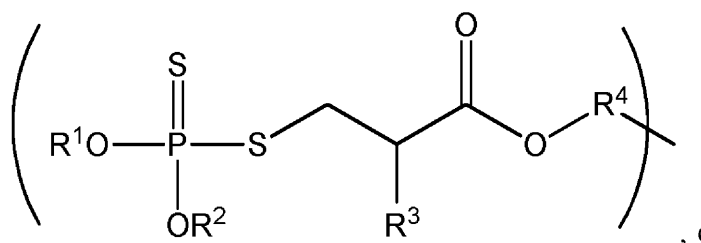
Aunque se han mostrado determinadas realizaciones y detalles representativos con el fin de ilustrar el objeto de la invención, será evidente para los expertos en esta técnica que se pueden realizar diversos cambios y modificaciones sin apartarse del alcance del objeto de la invención. A este respecto, el alcance de la invención está limitado únicamente por las reivindicaciones siguientes.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende un compuesto representado por la fórmula

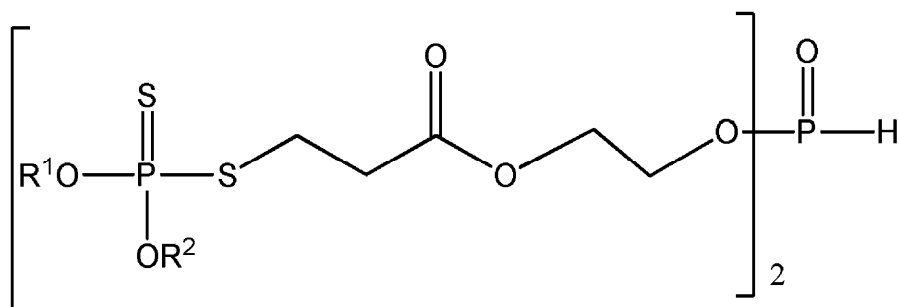


en donde R^1 y R^2 son cada uno independientemente grupos hidrocarbilo de 3 a 12 átomos de carbono, o son grupos representados por



o en donde R^1 y R^2 junto con los átomos de O y P adyacentes forman un anillo que contiene de 2 a 6 átomos de carbono; R^3 es hidrógeno o un grupo metilo, R^4 es un grupo alquileo de 2 a 6 átomos de carbono, R^5 es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo de 1 a 12 átomos de carbono, y n es 1 o 2.

2. La composición de la reivindicación 1, en donde el compuesto está representado por la fórmula



3. La composición de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde R^1 y R^2 son grupos 2-etilhexilo o grupos 4-metil-2-pentilo o mezclas de los mismos.
4. Un método para preparar la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 o 3, que comprende hacer reaccionar
- (a) un ácido O,O-dialquilditiofosfórico con
- (b) un acrilato de hidroxialquilo o un metacrilato de hidroxialquilo, y hacer reaccionar el producto intermedio del mismo con
- (c) un fosfito de dialquilo.
5. El método de la reivindicación 4, en donde los componentes (a), (b) y (c) se hacen reaccionar en una relación molar de 2:2:1.
6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 4 y 5, en donde los grupos alquilo de (a) el ácido O,O-dialquilditiofosfórico son cada uno independientemente grupos alquilo C_3 a C_{12} .

7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en donde los grupos alquilo de (a) son grupos 2-etilhexilo o grupos 4-metil-2-pentilo o mezclas de los mismos.
- 5 8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, en donde (b) el acrilato de hidroxialquilo o metacrilato de hidroxialquilo comprende un acrilato de hidroxialquilo.
9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, en donde el grupo hidroxialquilo de (b) es un grupo 2-hidroxietilo.
- 10 10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 9, en donde el fosfito de dialquilo comprende grupos alquilo de, independientemente, 1 a 12 átomos de carbono.
11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 10, en donde el ácido O,O-dialquilditiofosfórico de (a) se añade al acrilato o metacrilato de hidroxialquilo de (b) y se hace reaccionar a una temperatura de 40 a 80 °C, y el dialquifosfito de (c) se le añade, opcionalmente en presencia de la base, con calentamiento de 80 a 110 °C.
- 15 12. Un lubricante que comprende un aceite de viscosidad lubricante y la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
- 20 13. El lubricante de la reivindicación 12, en donde la cantidad de la composición es del 0,01 al 5 por ciento en peso, o del 0,05 al 4 por ciento en peso, o del 0,1 al 3 por ciento en peso.