

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 956 768**

51 Int. Cl.:

B01J 27/051	(2006.01) C10N 50/10	(2006.01)
C07C 211/62	(2006.01)	
C10M 169/02	(2006.01)	
C10M 159/18	(2006.01)	
C10M 125/22	(2006.01)	
C10M 133/06	(2006.01)	
C07C 211/63	(2006.01)	
C10N 10/02	(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/US2017/017800**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **31.08.2017 WO17146939**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.02.2017 E 17757003 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2023 EP 3419753**

54 Título: **Salas de molibdato binucleares que contienen azufre de amonio cuaternario como aditivos de lubricantes**

30 Prioridad:

23.02.2016 US 201662298743 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.12.2023

73 Titular/es:

VANDERBILT CHEMICALS, LLC (100.0%)
30 Winfield Street
Norwalk, CT 06856, US

72 Inventor/es:

CASEY, BRIAN M. y
GATTO, VINCENT J.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 956 768 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).

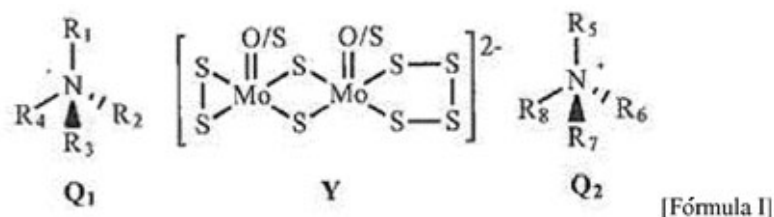
DESCRIPCIÓN

Sales de molibdato binucleares que contienen azufre de amonio cuaternario como aditivos de lubricantes

5 **Campo de la invención**

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 extrema presión.

- 10 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 representarse mediante la fórmula siguiente:



- 15 preparándose una sal de molibdeno que comprende dos contracciones (Q_1 y Q_2) y un anión molibdato binuclear que contiene azufre (Y).

Discusión y comparación con la técnica relacionada

- 20 La presente invención implica la aplicación de la clase de compuestos descritos por primera vez por Coucouvanis et al. (Inorg. Chem. 1988, 27, 3272-3273) como aditivos en lubricantes para la reducción de la fricción, la reducción del desgaste y el rendimiento de extrema presión. Coucouvanis et al. Instruyen sobre la síntesis de complejos de tiomolibdenilo con núcleos de $[Mo_2S_2O_2]^{2+}$ y ligandos lábiles a la sustitución. Bhattacharya et al. demuestran la preparación de compuestos basados en (Me_4N) y (Et_4N) y proporcionan la confirmación adicional del núcleo de $[Mo_2S_2O_2]^{2+}$ con cristalografía de rayos X (Inorg. Chem. 1991, 30, 3948-3955). Los inventores de la presente solicitud han ampliado el alcance de los contracciones descritos anteriormente, dando como resultado compuestos con puntos de fusión más bajos. En algunos casos se obtienen líquidos iónicos a temperatura ambiente.

- 30 Según la patente de Estados Unidos Nº 4.370.245, determinados tiomolibdatos de tetrahidrocarbamilamonio que contienen al menos aproximadamente 15 átomos de carbono, tales como el tiomolibdato de trioctilmetilamonio, mejoran las propiedades de extrema presión de las grasas de urea espesadas sustituidas. 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 tiomolibdato $(MoS_4)^{2-}$. El núcleo de molibdeno de la clase de compuestos descritos en el presente documento es binuclear con respecto al molibdeno y está compuesto por oxígeno y/o azufre.

- 35 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 de azufre a molibdeno más alta que la tecnología de ditiocarbamato de molibdeno.

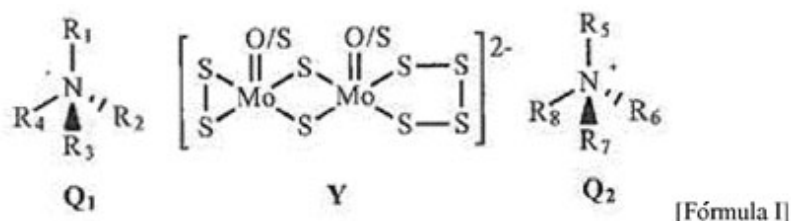
- 40 Esta clase de aditivos mejora la tecnología actual, tal como los ditiocarbamatos de molibdeno y el disulfuro de molibdeno, al aumentar la relación de azufre a molibdeno. Estos aditivos con alto contenido de azufre muestran un buen rendimiento en términos de reducción de la fricción, reducción del desgaste y/o propiedades de extrema presión. Además, la selección de contracciones de amonio cuaternario apropiados puede dar como resultado productos que son sólidos de bajo punto de fusión o líquidos iónicos a temperatura ambiente.

- 45 Los inventores de la presente solicitud han modificado 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) 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 o disulfuro de carbono) y evitan una etapa de recristalización. El disolvente de extracción y el azufre sin reaccionar pueden separarse mediante destilación y reciclarse al proceso. Otro ejemplo puede encontrarse en Ramgopal, Bhattacharya et al. (Inorganic Chemistry, 1991, 30, 3948-3955).

Sumario de la invención

La invención se define mediante las reivindicaciones adjuntas. La descripción siguiente está sujeta a esta limitación. Cualquier divulgación que quede fuera del alcance de dichas reivindicaciones solo tiene fines ilustrativos y comparativos.

- 5 La presente invención se refiere a composiciones lubricantes que comprenden un compuesto de Fórmula I:



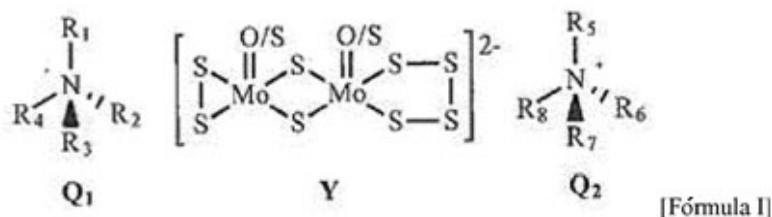
- 10 en la que R₁-R₄ y R₅-R₈ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en grupos hidrocarbilo y grupos hidrocarbilo que contienen heteroátomos, de forma que el número de átomos de carbono total de los contraiones Q₁ y Q₂ sea de 8 a 76, y el anión molibdato (Y) es un dianión binuclear que contiene azufre, que es [Mo₂S₈O₂]²⁻, en la que el contenido total de molibdeno del compuesto de Fórmula I varía de aproximadamente el 10% a aproximadamente el 31%, y mezclas de los mismos. Se ha demostrado que los lubricantes que contienen el compuesto de Fórmula I como
- 15 único componente o en combinación con otros aditivos proporcionan un rendimiento mejorado con respecto a la reducción de la fricción, la reducción del desgaste y/o las propiedades de extrema presión. La presente invención se refiere además al compuesto de Fórmula I tal como se ha definido anteriormente, en la que número de átomos de carbono total de los contraiones Q₁ y Q₂ es de 12 a 76 y el contenido total de molibdeno del compuesto de Fórmula I varía del 10% al 28%.

20 **Descripción detallada de la invención**

- Los lubricantes normalmente requieren múltiples aditivos para mejorar el rendimiento general. La clase de compuestos descritos en la presente solicitud, cuando se usan como aditivo de un único componente o en combinación con otros aditivos de lubricantes, imparte una reducción de la fricción, una reducción del desgaste y/o un rendimiento de extrema
- 25 presión mejorados sobre el lubricante base. Una ventaja de esta nueva tecnología de molibdato que contiene azufre de amonio cuaternario es que permite el uso de menos aditivos totales para impartir mejoras en las propiedades de extrema presión y antidesgaste. Otro beneficio es que puede suministrar altos niveles tanto de molibdeno como de azufre para fomentar el rendimiento de extrema presión y antidesgaste.

30 ***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. Se ha demostrado que los lubricantes que contienen estos aditivos como
- 35 único componente o en combinación con otros aditivos proporcionan un rendimiento mejorado con respecto a la reducción de la fricción, la reducción del desgaste y/o las propiedades de extrema presión. Esta clase de compuestos puede representarse mediante la fórmula siguiente:



- 40 preparándose una sal de molibdeno que comprende dos contraiones (Q₁ y Q₂) y un anión molibdato binuclear que contiene azufre (Y). Con respecto a los contraiones, Q₁ y Q₂ son iones de amonio cuaternario que comprenden grupos R₁-R₄ y R₅-R₈ que se seleccionan independientemente de entre grupos hidrocarbilo y/o grupos hidrocarbilo que contienen heteroátomos (por ejemplo, oxígeno, nitrógeno y azufre) de forma que el número de átomos de carbono total de Q₁ y Q₂ sea de 8 a 76 átomos de carbono, preferentemente de 8 a 32 átomos de carbono. Los grupos
- 45 hidrocarbilo pueden ser hidrocarburos de cadena lineal, ramificada o cíclica e hidrocarburos saturados o insaturados con 1 a 18 o preferentemente 2-16 o 1-4 átomos de carbono cada uno. Los contraiones de amonio cuaternario pueden ser los mismos (Q₁ = Q₂), diferentes (Q₁ ≠ Q₂), o una mezcla de dos contraiones diferentes de proporción variable (que varía de Q₁:Q₂ = 100:0 a 0:100). Además, R₁₋₃ y R₅₋₇ pueden ser tal como se han definido anteriormente y R₄ y R₈ pueden tomarse conjuntamente como un óxido de mono- o polialquileo (por ejemplo, etileno o propileno) de modo que Q₁ y Q₂ estén enlazados. El anión molibdato (Y) es un dianión binuclear que contiene azufre compuesto por [Mo₂S₈O₂]²⁻.
- 50

También se describe en el presente documento un compuesto de Fórmula I tal como se ha definido anteriormente, en la que número de átomos de carbono totales de los contraiones Q_1 y Q_2 es de 12 a 76 y el contenido total de molibdeno del compuesto de Fórmula I varía del 10% al 28%.

En formas de realización particulares, las sales de molibdato binucleares altamente sulfuradas incluyen compuestos en los que $Q_1 = Q_2 =$ tetrametilamonio (Me_4N), tetraetilamonio (Et_4N), tetra-*n*-butilamonio (nBu_4N), tetra-*n*-octilamonio ($nOct_4N$), metiltri-*n*-octilamonio ($Me nOct_3N$), hexadeciltrimetilamonio (Cet_3Me_3N), y di(seboalquilo deshidrogenado)dimetilamonio ($DiseboMe_2N$), e $Y = [Mo_2S_8O_2]^{2-}$, que pueden usarse como aditivos de lubricantes en tasas 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 puede ser sal de oxotiomolibdato de bis(tetrametilamonio) ($Me_4N)_2[Mo_2S_8O_2]$ y/o sal de oxotiomolibdato de bis(tetraetilamonio), ($Et_4N)_2[Mo_2S_8O_2]$ o sal de oxotiomolibdato de bis(tetrabutilamonio) ($Bu_4N)_2[Mo_2S_8O_2]$. Se prefiere la sal de oxotiomolibdato de bis(tetrametilamonio) ($Me_4N)_2[Mo_2S_8O_2]$ porque como aditivo puede suministrar niveles muy altos de molibdeno y azufre a una composición de aceite lubricante. Se prefiere la sal de oxotiomolibdato de bis(tetrabutilamonio) ($Bu_4N)_2[Mo_2S_8O_2]$ porque existe como un líquido iónico a temperatura ambiente. En una forma de realización, los aditivos que contienen molibdeno son útiles a tasas de tratamiento suficientes para suministrar 100-15.000 ppm, preferentemente 1000-10.000 ppm, de forma más preferida 2800-14.000 ppm y de forma aún más preferida 2800-8400 ppm de molibdeno al producto terminado.

Esta clase de compuestos es el producto de la reacción de heptamolibdato de amonio tetrahidratado, azufre y una sal de amonio cuaternario que consiste en un contracción de amonio cuaternario (Q_1 y/o Q_2) y un anión. El anión se selecciona de modo que el subproducto sal de amonio generado al final de la reacción sea soluble en agua. 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). En función de las identidades de Q_1 y Q_2 , el producto sal de molibdato de amonio cuaternario que contiene azufre puede ser un polvo, un sólido de bajo punto de fusión (punto de fusión a temperaturas $\leq 50^\circ C$) o un líquido iónico a temperatura ambiente. En el Ejemplo 1 se proporcionan ejemplos representativos para la preparación de la clase de compuestos de la presente invención.

Los compuestos individuales de esta clase de moléculas se pueden usar como aditivos en lubricantes y grasas para la reducción de la fricción, la reducción del desgaste y/o el rendimiento de extrema presión en una tasa de tratamiento 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, los aditivos que contienen molibdeno son útiles a tasas de tratamiento suficientes para suministrar 100-15.000 ppm, preferentemente 1000-10.000 ppm, de forma más preferida 2800-14.000 ppm y de forma aún más preferida 2800-8400 ppm de molibdeno al producto terminado. Además, estos compuestos se pueden utilizar 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 la herrumbre, sales de ácidos grasos (jabones) y aditivos de extrema presión.

Una aplicación preferida es el uso de oxotiomolibdatos binucleares de amonio cuaternario en un lubricante o grasa en combinación con un aditivo antidesgaste a base de 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 trifénilo, tiofosfato de trifénilo (IRGALUBE[®] TPPT), tiofosfato de trialquifenilo (IRGALUBE[®] 211, IRGALUBE[®] 232), o,o-dialquilsulforoditioato-dialquilsulfarato de 1,2-dicarbobutoxietilo (VANLUBE[®] 7611 M, VANLUBE[®] 727), sales de amina de fosfatos de ácidos alquílicos (VANLUBE[®] 672, VANLUBE[®] 672 E, VANLUBE[®] 692, VANLUBE[®] 692 E, VANLUBE[®] 9123, IRGALUBE[®] 349) 3-[[bis(1-metiletoxi)fosfotioil]tio]propionato de alquilo (IRGALUBE[®] 63), o,o-dialquilsulforoditioato 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 amonio cuaternario en combinación con inhibidores de la corrosión o la herrumbre. Los ejemplos de inhibidores de la corrosión y la herrumbre que pueden utilizarse incluyen derivados líquidos de imidazolina (VANLUBE[®] RI-G, AMINE O), derivados líquidos del ácido alquénil-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 alquilada 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(3H)-tione) (VANLUBE[®] 829), y sales de dinonilnaftalenosulfonatos (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 lubricante. En dicha situación se utilizarían antioxidantes suplementarios.

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.

No se deberían requerir compuestos de azufre adicionales al formular una grasa o lubricante con estos oxotiomolibdatos binucleares de amonio cuaternario, ya que inherentemente tienen un nivel muy alto de azufre. Sin embargo, si se necesita azufre suplementario, se puede añadir mediante el uso de olefinas sulfuradas (VANLUBE® SB), grasas y aceites sulfurados, ditiocarbamatos sin cenizas (VANLUBE® 7723, VANLUBE® 981), o derivados de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (VANLUBE® 871).

No se deberían requerir compuestos de molibdeno adicionales al formular una grasa o lubricante con estos oxotiomolibdatos binucleares de amonio cuaternario, ya que inherentemente tienen un nivel muy alto de molibdeno. Sin embargo, si se necesita molibdeno suplementario, se puede añadir mediante el uso de ditiocarbamatos de molibdeno (MOLYVAN® A, MOLYVAN® 807, MOLYVAN® 822, MOLYVAN® 3000), tiofosfatos de molibdeno (MOLYVAN® L), o complejos de éster/amida de molibdeno (MOLYVAN® 855). Se prefiere particularmente la combinación de estos oxotiomolibdatos binucleares de amonio cuaternario 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 binucleares 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 requerimientos de rendimiento del fluido terminado. Los niveles de tratamiento típicos varían generalmente 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 1-10,000% en peso, según el tipo de lubricante terminado que se esté desarrollando.

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

Aceites base

Los aceites base empleados como vehículos lubricantes son normalmente aceites utilizados en aplicaciones industriales y de automoción tales como, entre otros, aceites para turbinas, aceites hidráulicos, aceites para engranajes, aceites para cárter 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 lubricantes típicos que pueden utilizarse en la presente invención pueden incluir aceites base naturales, incluidos aceites minerales, aceites de petróleo, aceites paraafinicos y aceites vegetales, así como aceites derivados de fuentes sintéticas.

En particular, los materiales base lubricantes que pueden utilizarse en la presente invención pueden ser materiales base sintéticos o a base de petróleo, incluidos cualquier fluido que se incluya en la clasificación API de materiales base 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 paraafinicos.

Los aceites sintéticos adecuados también se pueden seleccionar de entre, entre otros, aceites de tipo éster (tales como ésteres de silicato, ésteres de pentaeritrol 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 alqueno, poliglicol-éteres, 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. Los sistemas espesantes más comunes conocidos en la técnica son los jabones de litio y los jabones de complejos 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, normalmente 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.

Otros sistemas espesantes que pueden usarse incluyen aluminio, complejo de aluminio, sodio, calcio, complejo de calcio, arcilla orgánica, 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 extrema presión.

A lo largo de la presente solicitud, se hace referencia a varias publicaciones. Las divulgaciones de estas publicaciones en su totalidad se incorporan por el presente documento como referencia a la presente solicitud a fin de describir más completamente el estado de la técnica a la fecha de la invención descrita en el presente documento.

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

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

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 que se presentan más adelante.

Detalles experimentales**EJEMPLO 1: Preparación de compuestos de la presente invención**

El procedimiento siguiente es un ejemplo representativo para la 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. Después, 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 bromuro de tetraetilamonio en 125 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. El precipitado se filtra y los sólidos se lavan con agua hasta que el filtrado es incoloro. Los sólidos se suspenden en 300 ml de acetonitrilo y se agitan 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 polvo de color rojo anaranjado intenso que contiene el 24,4% en peso de Mo y el 36,7% en peso de S.

Para llevar a cabo la reacción anterior, se pueden utilizar diversas sales de amonio cuaternario. Por ejemplo, cuando se emplea tetraetilamonio, 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 contracciones de tetraalquilamonio adicionales que pueden usarse incluyen, pero sin limitación, tetrametilamonio, alquiltrimetilamonio (por ejemplo, etil-, butil-, hexil-, octil-, decil-, dodecil-, tetradecil-, hexadecil- y octadecil-trimetilamonio), dialquildimetilamonio (por ejemplo, dietil-, dibutil-, dihexil-, dioctil-, didecil-, didodecil-, ditetradecil-, dihexadecil- y dioctadecil-dimetilamonio), trialquildimetilamonio (por ejemplo, trietil-, tributil-, trihexil-, trioctil-, tridecil-, tridodecil-, tritetradecil-, trihexadecil- y trioctadecil-metilamonio), alquilbencildimetilamonio (por ejemplo, etil-, butil-, hexil-, octil-, decil-, dodecil-, tetradecil-, hexadecil- y octadecil-bencildimetilamonio), tetrabutilamonio, tetrahexilamonio, tetraoctilamonio, tetradecilamonio, tetradodecilamonio, tetratetradecilamonio, tetrahexadecilamonio y tetraoctadecilamonio. Además, el catión de amonio cuaternario puede incluir, como parte de las diversas cadenas alquílicas, grupos funcionales que contienen oxígeno. Por ejemplo, se pueden emplear sales de amonio etoxiladas y propoxiladas. También se pueden emplear sales de amonio cuaternario que contienen enlaces éter o éster. Los ejemplos de dichas sales de amonio incluyen, pero sin limitación, alcanoilcolinas (por ejemplo, acetil-, octanoil-, decanoil-, dodecanoil-, tetradecanoil-, hexadecanoil- y octadecanoil-colina), *N,N*-bis(hidroxi-etil)-*N,N*-dialquilamonio (por ejemplo *N,N*-bis(hidroxi-etil)-*N*-sebo-*N*-etilamonio, *N,N*-bis(hidroxi-etil)-*N*-coco-*N*-metilamonio y *N,N*-bis(hidroxi-etil)-*N,N*-dietil-amonio), *N,N*-dialquilamonio *N,N*-dietoxilado (por ejemplo *N*-sebo-*N*-etilamonio *N,N*-dietoxilado, *N*-coco-*N*-metilamonio *N,N*-dietoxilado, y dietilamonio *N,N*-dietoxilado), *N,N*-dialquilamonio *N,N*-dipropoxilado (por ejemplo *N*-sebo-*N*-etilamonio *N,N*-dipropoxilado, *N*-coco-*N*-metilamonio *N,N*-dipropoxilado, y dietilamonio *N,N*-dipropoxilado), *N,N*-dialquil-*N,N*-bis[2-(alcoxycarbonil)etil]-amonio (por ejemplo *N,N*-dimetil-*N,N*-bis[2-(alcoxycarbonil)etil]amonio), y *N,N,N*-tris[2-(alcanoiloxi)etil]-*N*-alquil-amonio (por ejemplo *N,N,N*-tris[2-(acetiloxi)etil]-*N*-metilamonio, *N,N,N*-tris[2-(cocoiloxi)-etil]-*N*-metilamonio) y *N,N,N*-tris[2-(seboil-oxi)etil]-*N*-metilamonio). Los cationes de amonio cuaternario también se pueden tomar conjuntamente formando un dication mediante el uso de un enlazador de óxido de mono- o polialquilenos (por ejemplo, etileno o propileno). Los ejemplos de los mismos incluyen, pero sin limitación, (oxidietil)bis(trimetilamonio) y (oxidipropil)bis(trimetilamonio).

Se prepararon los ejemplos de esta clase de compuestos siguientes en los que $Q_1 = Q_2$ e $Y = [Mo_2S_8O_2]^{2-}$: tetrametilamonio (Me_4N), tetraetilamonio (Et_4N), tetra-*n*-butilamonio (nBu_4N), tetra-*n*-octilamonio ($nOct_4N$), metiltri-*n*-octilamonio ($Me/nOct_3N$), hexadeciltrimetilamonio (Cet_3Me_3N) y di(seboalquilo deshidrogenado)dimetilamonio ($DiseboMe_2N$). Además, se preparó una muestra en la que $Q_1 \neq Q_2$ ($Q_1 = Me_4N$, $Q_2 = Et_4N$) e $Y = [Mo_2S_8O_2]^{2-}$. La tabla

1 enumera las propiedades físicas de una diversidad de sales de oxotiomolibdato binucleares de amonio cuaternario que se prepararon:

Tabla 1

Oxotiomolibdato de amonio cuaternario	Mo (% en peso)	S (% en peso)	N (% en peso)	C (% en peso)	H (% en peso)	pf (°C) ¹
(Me ₄ N) ₂ [Mo ₂ S ₈ O ₂]	30,6	41,7	4,7	15,3	3,7	207,3, 240,3, 267,4 (descomp.)
(Et ₄ N) ₂ [Mo ₂ S ₈ O ₂]	24,4	36,7	3,9	26,8	6,2	160, 200,0 (descomp.)
(Me ₄ N)(Et ₄ N)[Mo ₂ S ₈ O ₂]	27,9	38,2	4,2	21,7	4,8	164,7
(nBu ₄ N) ₂ [Mo ₂ S ₈ O ₂]	18,9	25,4	3,2	38,9	8,1	RTIL
(nOct ₄ N) ₂ [Mo ₂ S ₈ O ₂]	12,2	17,4	2,7	54,6	10,3	RTIL
(CetilMe ₃ N) ₂ [Mo ₂ S ₈ O ₂]	17,5	25,3	2,8	44,3	8,4	85,8, 208,2 (descomp.)
(DiseboMe ₂ N) ₂ [Mo ₂ S ₈ O ₂]	9,6	17,3	2,2	57,6	10,7	40,9, 156,6 (descomp.)
(MenOct ₃ N) ₂ [Mo ₂ S ₈ O ₂]	13,2	22,1	2,5	9,7	51	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 ejemplo

Preparación de (Me₄N)₂[Mo₂S₈O₂]

Se disuelven 14,84 g de heptamolibdato de amonio tetrahidratado en 400 ml de agua en un matraz de 4 bocas con un agitador mecánico. Después, se disuelven 22,32 g de azufre en 105,60 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 9,21 g de bromuro de tetrametilamonio en 200 ml de agua y se añade gota a gota a la mezcla de reacción mediante un embudo de adición. La reacción se agita durante 1,5 horas adicionales a temperatura ambiente. El precipitado se filtra y los sólidos se lavan sucesivamente con etanol (tres veces con 100 ml), disulfuro de carbono (tres veces con 100 ml) y éter de petróleo (tres veces con 100 ml). El sólido remanente se seca bajo una corriente de aire durante 1 hora para dar un polvo de color marrón anaranjado claro que contiene el 30,6% en peso de Mo y el 41,7% en peso de S.

Ejemplo 1.2 Preparación de compuestos de ejemplo

Preparación de (Et₄N)₂[Mo₂S₈O₂]

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. Después, 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 bromuro de tetraetilamonio en 125 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. El precipitado se filtra y los sólidos se lavan con agua hasta que el filtrado es incoloro. Los sólidos se suspenden en 300 ml de acetonitrilo y se agitan 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 polvo de color rojo anaranjado intenso que contiene el 24,4% en peso de Mo y el 36,7% en peso de S.

Preparación alternativa de (Et₄N)₂[Mo₂S₈O₂]

Se disuelven 14,84 g de heptamolibdato de amonio tetrahidratado en 400 ml de agua en un matraz de 4 bocas con un agitador mecánico. Después, se disuelven 22,32 g de azufre en 105,60 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 17,65 g de bromuro de tetraetilamonio en 200 ml de agua y se añade gota a gota a la mezcla de reacción mediante un embudo de adición. La reacción se agita durante 1,5 horas adicionales a temperatura ambiente. El precipitado se filtra y los sólidos se lavan sucesivamente con etanol (tres veces con 100 ml), disulfuro de carbono (tres veces con 100 ml) y éter de petróleo (tres veces con 100 ml). El sólido remanente se seca bajo una corriente de aire durante 1 hora para dar un polvo de color marrón anaranjado que contiene el 24,8% en peso de Mo y el 36,2% en peso de S.

Ejemplo 1.3 Preparación de compuestos de ejemplo

Preparación de (Me₄N)(Et₄N)[Mo₂S₈O₂]

Se disuelven 14,84 g de heptamolibdato de amonio tetrahidratado en 400 ml de agua en un matraz de 4 bocas con un agitador mecánico. Después, se disuelven 22,32 g de azufre en 105,60 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 disuelve una mezcla de 8,83 g de bromuro de tetraetilamonio y 4,60 g de cloruro de tetrametilamonio en 200 ml de agua y se añade gota a gota a la mezcla de reacción mediante un embudo de adición. La reacción se agita durante 1,5 horas adicionales a temperatura ambiente. El precipitado se filtra y los sólidos se lavan sucesivamente con etanol (tres veces con 100 ml), disulfuro de carbono (tres veces con 100 ml) y éter de petróleo (tres veces con 100 ml). El sólido remanente se seca bajo una corriente de aire durante 1 hora para dar un polvo de color marrón anaranjado que contiene el 27,9% en peso de Mo y el 38,2% en peso de S.

Ejemplo 1.4 Preparación de compuestos de ejemplo

Preparación de (nBu₄N)₂[Mo₂S₈O₂]

Se disuelven 2,47 g de heptamolibdato de amonio tetrahidratado en 100 ml de agua en un matraz de fondo redondo con un agitador mecánico. Después, 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 24 horas. Se prepara una solución de 3,97 g de bromuro de tetra-*n*-butilamonio en 42 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 (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 intenso que contiene el 18,9% en peso de Mo y el 25,4% en peso de S.

Ejemplo 1.5 Preparación de compuestos de ejemplo

Preparación de (nOct₄N)₂[Mo₂S₈O₂]

Se disuelven 2,47 g de heptamolibdato de amonio tetrahidratado en 100 ml de agua en un matraz de fondo redondo con un agitador mecánico. Después, 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 18 horas. Se prepara una solución de 6,73 g de bromuro de tetra-*n*-octilamonio en 100 ml de una solución de metanol:isopropanol (1: 1) y se añade gota a gota a la mezcla de reacción mediante un embudo de adición. La reacción se agita durante 1 hora adicional 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 intenso que contiene el 12,2% en peso de Mo y el 17,4% en peso de S.

Ejemplo 1.6 Preparación de compuestos de ejemplo

Preparación de (CetilMe₃N)₂[Mo₂S₈O₂]

Se disuelven 7,42 g de heptamolibdato de amonio tetrahidratado en 300 ml de agua en un matraz de 3 bocas con un agitador mecánico. Después, 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 h. Se prepara una solución de 15,31 g de bromuro de cetiltrimetilamonio en 175 ml de agua y se añade gota a gota a la mezcla de reacción mediante un embudo de adición. El embudo de adición se enjuaga con 50 ml de agua y la reacción se agita durante 2 horas adicionales a temperatura ambiente. El precipitado se filtra y los sólidos se lavan con agua hasta que el filtrado es incoloro. Los sólidos se suspenden en 300 ml de acetonitrilo y se agitan 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 polvo de color naranja que contiene el 17,5% en peso de Mo y el 25,3% en peso de S.

Ejemplo 1.7 Preparación de compuestos de ejemplo

Preparación de $(\text{DisEboMe}_2\text{N})_2[\text{Mo}_2\text{S}_8\text{O}_2]$

Se disuelven 7,42 g de heptamolibdato de amonio tetrahidratado en 300 ml de agua en un matraz de 3 bocas con un agitador mecánico. Después, 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 30,79 g de Arquad® 2HT-75 (sal de cloruro de di(seboalquilo deshidrogenado)dimetilamonio de Akzo Nobel) en 250 ml de una solución de metanol:isopropanol (1: 1) y se añade a la mezcla de reacción. La reacción se agita durante 2 horas adicionales a temperatura ambiente. El precipitado se filtra y los sólidos se lavan con agua hasta que el filtrado es incoloro. Los sólidos se suspenden en 300 ml de acetonitrilo y se agitan 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 polvo de color naranja que contiene el 9,6% en peso de Mo y el 17,3% en peso de S.

Ejemplo 1.8 Preparación de compuestos de ejemplo**Preparación de $(\text{MenOct}_3\text{N})_2[\text{Mo}_2\text{S}_8\text{O}_2]$**

Se disuelven 7,42 g de heptamolibdato de amonio tetrahidratado en 300 ml de agua en un matraz de 3 bocas con un agitador mecánico. Después, 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 18,84 g de bromuro de metiltri-*n*-octilamonio en 150 ml de una solución de metanol:isopropanol (1: 1) y se añade lentamente a la mezcla de reacción. La reacción se agita durante 30 minutos 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 anaranjado intenso que contiene el 13,2% en peso de Mo y el 22,1% en peso de S.

EJEMPLO 2: Rendimiento de los aditivos***Procedimientos de prueba de fricción y extrema presión en grasa***

La prueba SRV se realizó según el procedimiento ASTM D5707 (una bola sobre un disco con una carrera de 1,00 mm, 200 N, 50 Hz, a 80 °C durante 1 hora). Se determinaron el coeficiente de fricción promedio y el volumen de desgaste 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 minutos a 60 °C.

La prueba de desgaste de 4 bolas se realizó según el procedimiento ASTM D2266 (40 kgf, 1200 rpm, 75 °C, 1 h). En esta prueba, se hace girar una bola de acero sobre tres bolas de acero fijas, espaciadas uniformemente y cubiertas con una formulación de grasa. Para cada formulación se determinó el diámetro promedio de la cicatriz de desgaste de las tres bolas de acero fijas. 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 minutos a 60 °C.

La prueba de soldadura de 4 bolas se realizó según el procedimiento ASTM D2596 (1800 rpm, 54 °C). En esta prueba, se hace girar una bola de acero sobre tres bolas de acero fijas, espaciadas uniformemente y cubiertas con una formulación de grasa a cargas crecientes durante intervalos de 10 s hasta que se produce la soldadura. Para cada formulación de grasa se determinó el punto de soldadura, es decir, la carga a la que se produce la soldadura. 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 minutos a 60 °C.

Rendimiento friccional y de extrema presión de los aditivos

Los datos para el rendimiento de los aditivos descritos en el presente documento se proporcionan en las tablas 2 a 7, 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 contenían molibdeno se añadieron a la grasa de complejo de litio en las tasas de tratamiento indicadas. Las tasas de tratamiento para los otros aditivos que no contienen molibdeno utilizados en combinación con molibdeno fueron del 0,50 o el 1,0% en peso.

En la tabla 2, se trató una grasa de complejo de litio con MOLYVAN® A y cuatro sales diferentes de tiomolibdato de amonio cuaternario. Los datos indican que las cuatro sales proporcionaron coeficientes de fricción más bajos, así como volúmenes de desgaste reducidos en comparación con la grasa base que no contenía aditivos. Además, cuando se compararon las sales de oxotiomolibdato de amonio cuaternario con el ditiocarbamato de molibdeno (MOLYVAN® A es un dibutilditiocarbamato de molibdeno disponible comercialmente de Vanderbilt Chemicals, LLC), se obtuvieron coeficientes de fricción equivalentes o inferiores. Además, las cuatro grasas tratadas con sales binucleares de oxotiomolibdato de amonio cuaternario presentaron un rendimiento superior a MOLYVAN® A en términos de reducción del volumen de desgaste. En particular, $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Mo}_2\text{S}_8\text{O}_2]$ tuvo un coeficiente de fricción promedio más bajo en

comparación con MOLYVAN® A y una reducción de casi el 70% en el volumen de desgaste (tabla 2, Muestra 41). Cabe indicar que MOLYVAN® A es un aditivo antidesgaste y de extrema presión conocido que se utiliza ampliamente en aplicaciones de grasas y lubricantes (contenido de molibdeno del 27,0 - 29,0%, contenido de azufre del 23,5 - 25,5%). Se analizan usos de MOLYVAN® A, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos N° 5.612.298, 5.952.273 y 6.432.888 y la solicitud Internacional PCT N° PCT/EP1997/005914.

Para los datos incluidos en la tabla 3, la grasa de complejo de litio se trató con MOLYVAN® A y dos sales de tiomolibdato de amonio cuaternario diferentes a tasas de tratamiento más bajas, intermedias y más altas con respecto al molibdeno. Para estos estudios, las sales de tiomolibdato de amonio cuaternario examinadas fueron $(Me_4N)_2[Mo_2S_8O_2]$ y $(Et_4N)_2[Mo_2S_8O_2]$. Los datos indican que todas las grasas que contenían molibdeno redujeron el volumen de desgaste en todas las tasas de tratamiento en comparación con la grasa base que no contenía aditivos. Además, cuando las grasas que contenían $(Et_4N)_2[Mo_2S_8O_2]$ se compararon con MOLYVAN® A en cada tasa de tratamiento, se observaron coeficientes de fricción promedio equivalentes o más bajos. Además, los volúmenes de desgaste en cada tasa de tratamiento para $(Et_4N)_2[Mo_2S_8O_2]$ fueron significativamente más bajos en comparación con MOLYVAN® A con reducciones del 25% (tabla 3, 8C y 14I), 70% (tabla 3, 9C y 15I), y 86% (tabla 3, 10C y 16I). También se investigó la combinación de dos clases diferentes de aditivos a base de molibdeno, aportando cada aditivo 4200 ppm de molibdeno a la composición lubricante. Es interesante señalar que mientras que la combinación de $(Et_4N)_2[Mo_2S_8O_2]$ y MOLYVAN® A dio lugar a una ligera disminución en el coeficiente de fricción promedio, se observó un aumento drástico en el volumen de desgaste (tabla 3, 18I). Sorprendentemente, la combinación 1:1 con respecto al molibdeno de $(Me_4N)_2[Mo_2S_8O_2]$ y MOLYVAN® A dio lugar tanto a una pequeña disminución en el coeficiente de fricción promedio como a una reducción inesperadamente grande en el volumen de desgaste. En comparación con cada aditivo solo a 8400 ppm de molibdeno (tabla 3, 9C y 12I), la combinación de los dos aditivos a 4200 ppm de molibdeno cada uno dio como resultado una reducción de aproximadamente el 50% en el volumen de desgaste (tabla 3, 17I).

Las tablas 4 a 6 describen los resultados de rendimiento de la combinación de aditivos que contienen molibdeno con otras clases de aditivos de lubricantes. Los datos presentados en la tabla 4 son para la combinación de aditivos de molibdeno con VANLUBE® 7611 M, un aditivo de fosforoditiolato sin cenizas utilizado como agente antidesgaste. Cuando las sales de oxotiomolibdato binuclear de amonio cuaternario y VANLUBE® 7611 M se compararon con MOLYVAN® A, las tres sales en combinación con VANLUBE® 7611 M proporcionaron reducciones equivalentes en la fricción y al mismo tiempo redujeron significativamente el volumen de desgaste. Tanto $(Cet_4N)_2[Mo_2S_8O_2]$ como $(Dis_4N)_2[Mo_2S_8O_2]$ con VANLUBE® 7611 M dieron como resultado reducciones de aproximadamente el 25% en el volumen de desgaste (tabla 4, Muestras 22I y 23I) mientras que $(Et_4N)_2[Mo_2S_8O_2]$ redujo el volumen de desgaste en más del 80% (tabla 4, Muestra 21I). Para los datos presentados en la tabla 5, la grasa de complejo de litio se trató con aditivos que contenían molibdeno y VANLUBE® AZ, un ditiocarbamato de zinc utilizado como agente antidesgaste, en dos tasas de tratamiento. Los datos indicaron que las cuatro sales binucleares de oxotiomolibdato de amonio cuaternario cuando se combinan con VANLUBE® AZ proporcionaron coeficientes de fricción más bajos, así como volúmenes de desgaste reducidos en comparación con la grasa base que no contenía aditivos. Además, tanto $(Me_4N)_2[Mo_2S_8O_2]$ como $(Et_4N)_2[Mo_2S_8O_2]$ con VANLUBE® AZ proporcionaron una reducción superior en el volumen de desgaste (el 55 y el 85% inferior respectivamente) en comparación con MOLYVAN® A usando el 0,50% de VANLUBE® AZ (tabla 5, Muestras 25C, 27I y 29I). Las reducciones en el volumen de desgaste de $(Me_4N)_2[Mo_2S_8O_2]$ y $(Et_4N)_2[Mo_2S_8O_2]$ en comparación con MOLYVAN® A cuando se utiliza VANLUBE® AZ al 1,00% mejoraron marginalmente al 60 y el 87% respectivamente (tabla 5, Muestras 26C, 28I y 30I). Los datos para la grasa de complejo de litio tratada con una combinación de aditivos que contienen molibdeno y OLOA® 262, un dialquilditiofosfato de zinc usado como agente antidesgaste disponible en ChevronOronite Company LLC, se incluyen en la tabla 6 en dos tasas de tratamiento de OLOA® 262. Para esta serie, las sales de oxotiomolibdato de amonio cuaternario con OLOA® 262 proporcionaron coeficientes de fricción más bajos y volúmenes de desgaste reducidos en comparación con la grasa base sin aditivos. Además, los volúmenes de desgaste de la combinación de cualquiera de los dos $(Me_4N)_2[Mo_2S_8O_2]$ y $(Et_4N)_2[Mo_2S_8O_2]$ con el 0,50% de OLOA® 262 (tabla 6, Muestras 36I y 38I) fueron aproximadamente el 40% más bajos que los de la combinación que contenía MOLYVAN® A (tabla 6, Muestra 34C). Especialmente cuando se utilizó el 1,00% de OLOA® 262, la grasa que contenía $(Me_4N)_2[Mo_2S_8O_2]$ tuvo un coeficiente de fricción promedio más bajo y una reducción del 42% en el volumen de desgaste en comparación con la combinación que contenía MOLYVAN® A (tabla 6, Muestras 35C y 37I).

Finalmente, el rendimiento de $(Me_4N)_2[Mo_2S_8O_2]$ y $(Et_4N)_2[Mo_2S_8O_2]$ como aditivos de extrema presión se evaluó y se comparó con los de los productos de Vanderbilt Chemicals, LLC, MOLYVAN® A, VANLUBE® 829 (5,5-ditiobis-(1,3,4-tiadiazol-2(3H)-tiona, un agente antidesgaste, antioxidante y aditivo de extrema presión) y VANLUBE® 972 M (un derivado de tiadiazol en polialquilenglicol, un aditivo de extrema presión sin cenizas e inhibidor de corrosión) (tabla 7). Los datos indican que el rendimiento de $(Et_4N)_2[Mo_2S_8O_2]$ era superior al de MOLYVAN® A y comparable a VANLUBE® 972M. Aunque el rendimiento de extrema presión de $(Et_4N)_2[Mo_2S_8O_2]$ era comparable a VANLUBE® 972 M e inferior a VANLUBE® 829, la sal de oxotiomolibdato binuclear de amonio cuaternario también mostró una marcada reducción en el volumen de desgaste en comparación con los otros dos aditivos. Estos datos indicaron que $(Et_4N)_2[Mo_2S_8O_2]$ puede proporcionar un rendimiento de extrema presión con un beneficio adicional en términos de reducción del desgaste. Es interesante señalar que el punto de soldadura de 4 bolas para $(Me_4N)_2[Mo_2S_8O_2]$ (tabla 7, Muestra 44C) fue superior que para MOLYVAN® A, $(Et_4N)_2[Mo_2S_8O_2]$ y VANLUBE® 972 M y al mismo tiempo reduce el desgaste de 4 bolas en comparación con la grasa base que no contiene aditivos.

Tabla 2

Muestra	1B	2C	3I	4I	5I	6I
MOLYVAN® A		3,00				
(Me ₄ N) ₂ [Mo ₂ S ₈ O ₂]			2,74			
(Et ₄ N) ₂ [Mo ₂ S ₈ O ₂]				3,62		
(CetilMe ₃ N) ₂ [Mo ₂ S ₈ O ₂]					4,80	
(DiseboMe ₂ N) ₂ [Mo ₂ S ₈ O ₂]						8,75
Complejo de Li de Axel	100,00	97,00	97,26	96,38	95,20	91,25
Molibdeno total (ppm)	0	8400	8400	8400	8400	8400
ASTM D5707						
Fricción final, μ	0,176	0,124	0,126	0,126	0,108	0,08
Fricción promedio, μ	0,173	0,117	0,112	0,104	0,069	0,088
Volumen de desgaste, μm ³	4.500.938	296.928	188.879	94.266	38.486	275.729

Tabla 3

Muestra	7B	8C	9C	10C	11I	12I	13I	14I	15I	16I	17I	18I
MOLYVAN® A		1,00	3,00	5,00							1,50	1,50
(Me ₄ N) ₂ [Mo ₂ S ₈ O ₂]					0,92	2,74	4,58				1,37	
(Et ₄ N) ₂ [Mo ₂ S ₈ O ₂]								1,13	3,39	5,64		1,70
Complejo de Li de Axel	100,00	99,00	97,00	95,00	99,08	97,26	95,42	98,87	96,61	94,36	97,13	96,81
Molibdeno total (ppm)	0	2800	8400	14000	2800	8400	14000	2800	8400	14000	8400	8400
ASTM D5707												
Fricción final, μ	0,133	0,147	0,135	0,123	0,150	0,126	0,129	0,133	0,199	0,104	0,126	0,119
Fricción promedio, μ	0,131	0,134	0,116	0,098	0,140	0,112	0,111	0,131	0,105	0,102	0,107	0,100
Volumen de desgaste, μm ³	1.113.164	500.062	173.914	253.956	527.755	188.879	90.239	375.438	51.953	34.191	93.928	488.882

Tabla 4

Muestra	19B	20C	21I	22I	23I
VANLUBE® 7611 M		0,50	0,50	0,50	0,50
MOLYVAN® A		3,00			
(Et ₄ N) ₂ [Mo ₂ S ₈ O ₂]			3,62		
(CetilMe ₃ N) ₂ [Mo ₂ S ₈ O ₂]				4,80	
(DiseboMe ₂ N) ₂ [Mo ₂ S ₈ O ₂]					8,75
Complejo de Li de Axel	100,00	96,50	95,88	94,70	90,75
Molibdeno total (ppm)	0	8400	8400	8400	8400
ASTM D5707					
Fricción final, μ	0,176	0,101	0,116	0,122	0,102
Fricción promedio, μ	0,173	0,93	0,113	0,123	0,089
Volumen de desgaste, μm^3	4.500.938	280.723	51.748	219.092	201.103

Tabla 5

Muestra	24B	25C	26C	27I	28I	29I	30I	31I	32I
VANLUBE® AZ		0,50	1,00	0,50	1,00	0,50	1,00	0,50	0,50
MOLYVAN® A		3,00	3,00						
(Me ₄ N) ₂ [Mo ₂ S ₈ O ₂]				2,74	2,74				
(Et ₄ N) ₂ [Mo ₂ S ₈ O ₂]						3,39	3,39		
(CetilMe ₃ N) ₂ [Mo ₂ S ₈ O ₂]								4,80	
(DiseboMe ₂ N) ₂ [Mo ₂ S ₈ O ₂]									8,75
Complejo de Li de Axel	100,00	96,50	96,00	96,76	96,26	96,11	95,61	94,70	90,75
Molibdeno total (ppm)	0	8400	8400	8400	8400	8400	8400	8400	8400
ASTM D5707									
Fricción final, μ	0,133	0,119	0,084	0,097	0,096	0,073	0,076	0,139	0,104
Fricción promedio, μ	0,131	0,105	0,08	0,092	0,078	0,081	0,085	0,119	0,087
Volumen de desgaste, μm ³	1.113,164	124.514	87.823	56.565	35.169	19.693	11.870	331.926	190.451

Tabla 6

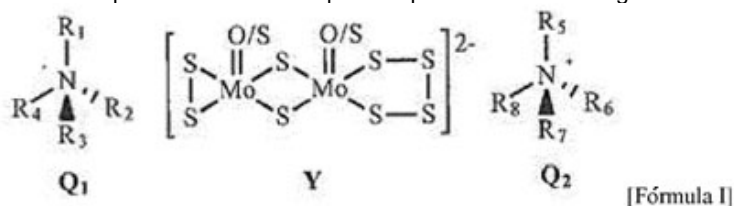
Muestra	33B	34C	35C	36I	37I	38I	39I	40I	41I
OLOA® 262		0,50	1,00	0,50	1,00	0,50	1,00	0,50	0,50
MOLYVAN® A		3,00	3,00						
(Me ₄ N) ₂ [Mo ₂ S ₈ O ₂]				2,74	2,74				
(Et ₄ N) ₂ [Mo ₂ S ₈ O ₂]						3,39	3,39		
(CetilMe ₃ N) ₂ [Mo ₂ S ₈ O ₂]								4,80	
(DiseboMe ₂ N) ₂ [Mo ₂ S ₈ O ₂]									8,75
Complejo de Li de Axel	100,00	96,50	96,00	96,76	96,26	96,11	95,61	94,70	90,75
Molibdeno total (ppm)	0	8400	8400	8400	8400	8400	8400	8400	8400
ASTM D5707									
Fricción final, µ	0,133	0,069	0,055	0,087	0,061	0,098	0,059	0,125	0,117
Fricción promedio, µ	0,131	0,082	0,064	0,088	0,062	0,085	0,08	0,110	0,090
Volumen de desgaste, µm ³	1.113.164	84.679	23.121	53.882	13.454	45.482	21.363	68.346	153.640

Tabla 7

Muestra	42B	43C	44C	45C	46I	47I
MOLYVAN® A		3,01				
VANLUBE® 829			3,37			
VANLUBE® 972 M				3,37		
(Me ₄ N) ₂ [Mo ₂ S ₈ O ₂]					2,74	
(Et ₄ N) ₂ [Mo ₂ S ₈ O ₂]						3,37
Complejo de Li de Axel	100,00	96,99	96,63	96,63	97,26	96,63
Molibdeno total (ppm)	0	8400	0	0	8400	8400
ASTM D2596						
Soldadura de 4 bolas, kgf	200	250	800+	500	620	500
ASTM D2266						
Cicatriz de desgaste, mm	0,80	0,40	0,56	0,60	0,62	0,40

REIVINDICACIONES

1. Una composición lubricante que comprende un aceite o grasa base lubricante y un compuesto de Fórmula I:



en la que

R₁-R₄ y R₅-R₈ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en grupos hidrocarbilo, de modo que el número de átomos de carbono total de los contraiones Q₁ y Q₂ sea de 8 a 76, y el anión molibdato (Y) es un dianión binuclear que contiene azufre que comprende [Mo₂S₈O₂]²⁻, en la que el compuesto de Fórmula I está presente en una cantidad suficiente para proporcionar aproximadamente 100-15.000 ppm de molibdeno a la composición lubricante.

2. La composición lubricante de la reivindicación 1, en la que el compuesto de Fórmula I está presente en una cantidad suficiente para suministrar aproximadamente 2800-14.000 ppm de molibdeno a la composición lubricante.

3. La composición lubricante de la reivindicación 1, que además comprende un dialquilditiocarbamato de molibdeno en una cantidad tal que la combinación de dialquilditiocarbamato de molibdeno y el compuesto de Fórmula I se combinan para suministrar un total de 100-15.000 ppm de molibdeno a la composición lubricante.

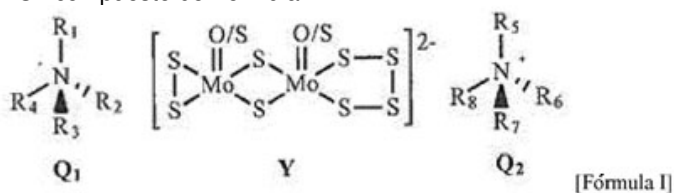
4. La composición lubricante de la reivindicación 3, en la que el dialquilditiocarbamato de molibdeno es dibutilditiocarbamato de molibdeno.

5. La composición lubricante de la reivindicación 1, que comprende además un compuesto antidesgaste que contiene fósforo o zinc a del 0,005% en peso al 10,000% en peso, seleccionándose preferentemente el compuesto antidesgaste que contiene fósforo o zinc del grupo que consiste en dialquilditiocarbamatos de zinc, dialquilditiofosfatos de zinc, ésteres de ácido dialquilditiofosfórico y sales de amina de fosfatos de ácidos alquílicos.

6. La composición lubricante de la reivindicación 1, en la que la base lubricante es una grasa, siendo preferentemente la grasa una grasa de complejo de litio.

7. La composición lubricante de la reivindicación 1, en la que la base lubricante es una grasa de complejo de litio; Q₁ = Q₂ y se eligen del grupo formado por tetrametilamonio (Me₄N), tetraetilamonio (Et₄N), tetra-*n*-butilamonio (*n*Bu₄N), tetra-*n*-octilamonio (*n*Oct₄N), metiltri-*n*-octilamonio (Me*n*Oct₃N), hexadeciltrimetilamonio (CetilMe₃N), y di(seboalquilo deshidrogenado)dimetilamonio (DiseboMe₂N); Y = [Mo₂S₈O₂]²⁻; y el compuesto de Fórmula I está presente en una cantidad suficiente para suministrar aproximadamente 2800-14.000 ppm de molibdeno a la composición lubricante.

8. Un compuesto de Fórmula I:



en la que

R₁-R₄ y R₅-R₈ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en grupos hidrocarbilo y grupos hidrocarbilo que contienen heteroátomos, de modo que los átomos de carbono totales de los contraiones Q₁ y Q₂ sea de 8 a 76, no siendo Q₁ y Q₂ ambos simultáneamente tetrametilamonio o tetraetilamonio; y el anión molibdato (Y) es un dianión binuclear que contiene azufre según [Mo₂S₈O₂]²⁻.

9. La composición lubricante de la reivindicación 1 o el compuesto de la reivindicación 8, en los que los grupos hidrocarbilo son hidrocarburos de cadena lineal, ramificada o cíclica e hidrocarburos saturados o insaturados de 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono, cada uno.

10. La composición lubricante de la reivindicación 1 o el compuesto de la reivindicación 8, en los que Q₁ y Q₂ son iguales, no siendo Q₁ y Q₂ ambos simultáneamente tetrametilamonio o tetraetilamonio.

11. La composición lubricante de la reivindicación 1, en la que Q₁ y Q₂ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en alquiltrimetilamonio, dialquildimetilamonio, trialquilmethylamonio, alquiltriethylamonio, dialquildietilamonio y trialquiletilamonio, seleccionándose preferentemente Q₁ y Q₂ independientemente del grupo que consiste en

tetrametilamonio, tetraetilamonio, tetrabutilamonio, tetraoctilamonio, tetradecilamonio, metiltrioctilamonio, cetiltrimetilamonio y dimetildiseboamonio.

- 5 12. La composición lubricante de la reivindicación 11, en la que $Q_1 = Q_2$ y en la que $Y = [Mo_2S_8O_2]^{2-}$.
13. El compuesto de la reivindicación 8, en el que la combinación de Q_1 y Q_2 con Y es un compuesto que es líquido a temperatura ambiente.
- 10 14. El compuesto de la reivindicación 13, en el que el compuesto es butanaminio, *N,N,N*-tributil-, estereoisómero de (ditio)dioxo(tetratio)di- μ -tioxodimolibdato(2-) (*Mo-Mo*) (2:1).