

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 309**

51 Int. Cl.:  
**C10M 141/06** (2006.01)  
**C10M 163/00** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05778047 .0**  
96 Fecha de presentación: **08.04.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1735412**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.12.2006**

54 Título: **Condensados de diarilamina cetona**

30 Prioridad:  
**14.04.2004 US 825065**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**20.06.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**20.06.2012**

73 Titular/es:  
**CHEMTURA CORPORATION  
BENSON ROAD  
MIDDLEBURY, CT 06749, US**

72 Inventor/es:  
**DUYCK, Karl, J.;  
NALESNIK, Theodore, E.;  
MIGDAL, Cyril, Andrew y  
SEIBERT, Rebecca, Faith**

74 Agente/Representante:  
**Zea Checa, Bernabé**

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).

ES 2 383 309 T3

## DESCRIPCIÓN

Condensados de diarilamina cetona

## 5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

## 1. Campo de la Invención

10 **[0001]** La presente invención se refiere a una clase de aditivos lubricantes. Más particularmente, la presente invención se refiere a una clase de aditivos lubricantes que se obtiene a partir de la condensación de una difenilamina alquilada (ADPA) con una cetona o aldehído, en presencia de un catalizador ácido adecuado.

## 2. Descripción de la Técnica relacionada

15 **[0002]** Los productos de reacción de una diarilamina y una cetona alifática son antioxidantes conocidos. Entre los productos de reacción conocidos de diarilamina y cetona alifática están aquellos que se desvelan en las Patentes de Estados Unidos N°. 1.906.935; 1.975.167; 2.002.642; y 2.562.802. Descritos brevemente, estos productos se obtienen haciendo reaccionar una diarilamina, preferentemente una difenilamina, que puede, si se desea, poseer uno o más sustituyentes en ambos grupos arilo, con una cetona alifática, preferentemente acetona, en presencia de un catalizador adecuado. Además de difenilamina, otros reactivos de diarilamina conocidos en la técnica incluyen dinaftilaminas; p-nitrodifenilamina; 2,4-dinitrodifenilamina; p-aminodifenilamina; p-hidroxidifenilamina; y similares. Además de acetona, otros reactivos de cetona conocidos en la técnica incluyen metiletilcetona, dietilcetona, monocloroacetona, dicloroacetona y similares.

25 **[0003]** Un producto de reacción de diarilamina-cetona alifática disponible en el mercado es uno que se obtiene a partir de la reacción de condensación de difenilamina y acetona (NAUGARD A, Uniroyal Chemical) que puede prepararse de acuerdo con las condiciones descritas en la Patente de Estados Unidos N°. 2.562.802. El producto disponible en el mercado se suministra en forma de un polvo de color castaño claro-verde o en forma de copos de color pardo verdoso y tiene un intervalo de fusión de 85 a 95 °C.

30 **[0004]** Una diversidad de factores contribuyen a, o tienen una relevancia esencial en, la naturaleza del producto de reacción final de cetonas y aminas secundarias. Entre dichos factores están el tipo y concentración de catalizador, la concentración y naturaleza de los reactivos primarios y el nivel de temperatura usado a lo largo de la reacción.

35 **[0005]** Se conocen desde hace mucho tiempo en la técnica muchas maneras para condensar difenilamina y acetona para dar productos antioxidantes que varían de materiales sólidos (Patente de Estados Unidos N° 2.002.642) a líquidos pesados, véase Patente de Estados Unidos N° 1,9-75,167, que desvela una preparación en autoclave del condensado de acetona y difenilamina.

40 **[0006]** La Patente de Estados Unidos N° 2.202.934 desvela un procedimiento que comprende pasar una cetona alifática en forma de vapor en una diarilamina licuada y hacer reaccionar los dos materiales en presencia de un catalizador, y en condiciones mediante las cuales se obtiene un alto grado de conversión de la diarilamina. Los catalizadores preferidos son aquellos que contienen halógeno, por ejemplo, yodo, bromo, ácido yodhídrico, ácido bromhídrico y ácido clorhídrico. Las temperaturas empleadas en el intervalo entre 100 °C y aproximadamente 200 °C.

50 **[0007]** La Patente de Estados Unidos N° 2.562.802 desvela un procedimiento donde acetona y difenilamina se calientan en un autoclave a una temperatura de 275-310 °C y a una presión mayor a la atmosférica, durante 3 a 10 horas, preferentemente en presencia de al menos un catalizador, tal como yodo, ácido yodhídrico, bromo, ácido bromhídrico, o los bromuros y yoduros de los metales pesados distintos de plomo, especialmente yoduro ferroso.

55 **[0008]** La Patente de Estados Unidos N° 2.650.252 desvela que la condensación de cetonas alifáticas y diarilaminas puede promoverse mediante un hidrocarburo halogenado seleccionado entre la clase que consiste en haloalcanos, haloalquenos, halocicloalcanos y haloalquil bencenos, que tienen en cada caso un átomo de halógeno directamente unido a un átomo de carbono saturado, y teniendo además el halógeno en cada caso un peso atómico de al menos 35.

60 **[0009]** La Patente de Estados Unidos N° 2.657.236 desvela que la condensación de cetonas alifáticas y diarilaminas puede promoverse mediante un catalizador seleccionado entre la clase que consiste en ácidos orgánicos halogenados, ésteres de ácidos orgánicos que contienen halógeno y amidas de ácidos orgánicos halogenados, en las que un sustituyente halógeno está unido directamente a un átomo de carbono acíclico saturado.

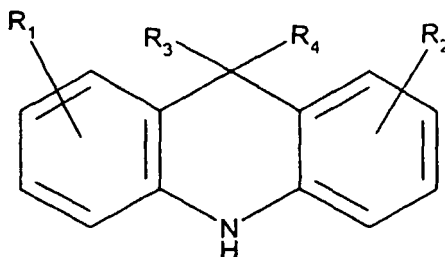
65 **[0010]** La Patente de Estados Unidos N° 2.660.605 desvela la conversión de un antioxidante de cetona alifática-diarilamina resinoso, relativamente duro, en un material oleoso móvil que tiene una viscosidad de aproximadamente 10 a aproximadamente 50 poises, medido a 30 °C, calentando con un benceno alquilado donde al menos un grupo

alquilo está en al menos dos carbonos de longitud y tiene al menos un hidrógeno en los átomos de carbono alfa y beta con el anillo benceno, es decir, alquilos primarios y secundarios.

**[0011]** La Patente de Estados Unidos N° 2.663.734 desvela que la condensación de cetonas alifáticas y diarilaminas puede promoverse por un aldehído halogenado o acetal (cadena abierta o cíclica), el halógeno que tiene un peso atómico de al menos aproximadamente 35.

**[0012]** La Patente de Estados Unidos N° 2.666.792 desvela que la condensación de cetonas alifáticas y diarilaminas puede promoverse por un haluro de acilo.

**[0013]** La Patente de Estados Unidos N° 5.268.394 desvela acridinas de la estructura



donde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, pueden ser H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> o aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>. R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> también pueden ser arilo, preferentemente fenilo. El compuesto puede usarse como estabilizador, combinado preferentemente con estabilizadores de amina impedida, fenólicos y de fosfito para estabilizar polioles polietéreos para espumas flexibles de poliuretano y como estabilizadores para los poliglicoles, fluidos de transferencia de calor y aditivos de lubricación.

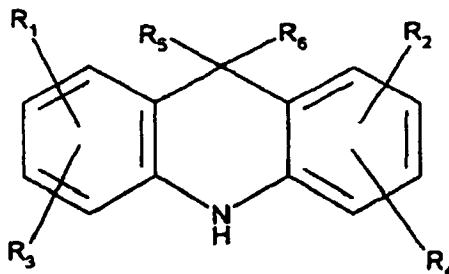
**[0014]** Tritschler, W. et al., Chem. Ber. 117:2703-2713 (1984) indicaron que espiroacridanos de una fórmula particular podrían obtenerse fácilmente mediante condensación de ciertas diarilaminas y cetonas cíclicas.

## SUMARIO DE LA INVENCION

**[0015]** La presente invención se refiere a una clase de aditivos lubricantes que se obtiene a partir de la condensación de una difenilamina alquilada (ADPA) con una cetona o aldehído en presencia de un catalizador ácido adecuado.

**[0016]** Más particularmente, la presente invención se refiere a una composición que comprende:

- A) un lubricante; y
- B) a mezcla de antioxidantes, donde dicha mezcla se prepara por la condensación parcial de una difenilamina alquilada con un aldehído o cetona en presencia de un catalizador ácido para producir al menos un acridano de la fórmula general:



donde:

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>3</sub> a C<sub>32</sub> y alqueno C<sub>3</sub> a C<sub>3</sub>, con la condición de que al menos uno de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> no sea hidrógeno y R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, fenilo e hidrógeno;

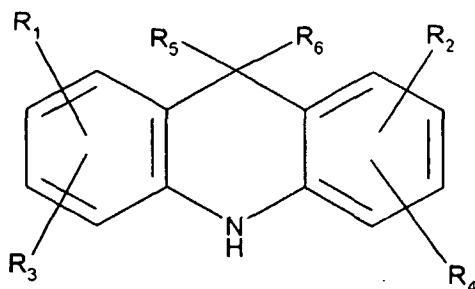
donde, al finalizar dicha condensación, no se separa defenilamina alquilada residual del producto de acridano.

**[0017]** En otro aspecto, la presente invención se refiere a una composición que comprende:

- A) a lubricante; y

B) a mezcla de antioxidantes que comprende:

1) al menos un acridano de la fórmula general:



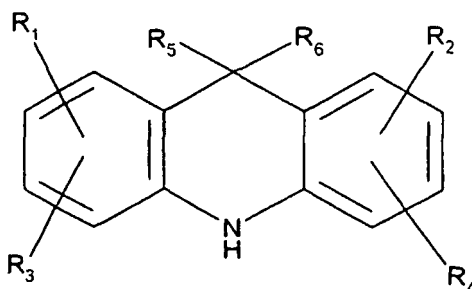
donde:

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>3</sub> a C<sub>32</sub> y alqueno C<sub>3</sub> a C<sub>32</sub>, con la condición de que al menos uno de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> no sea hidrógeno y R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> e hidrógeno

2) defenilamina alquilada residual de la preparación del acridano;

3) al menos un antioxidante adicional seleccionado entre el grupo que consiste en amina antioxidantes, antioxidantes de fenol impedido y mezclas de los mismos

**[0018]** En otro aspecto más, la presente invención se refiere a un método para reducir la susceptibilidad de un lubricante a oxidación que comprende añadir a dicho lubricante una mezcla de antioxidantes, donde dicha mezcla mixture se prepara por la condensación parcial de un difenilamina alquilada con un aldehído o cetona, en presencia de un catalizador ácido para producir al menos un acridano de la fórmula general:



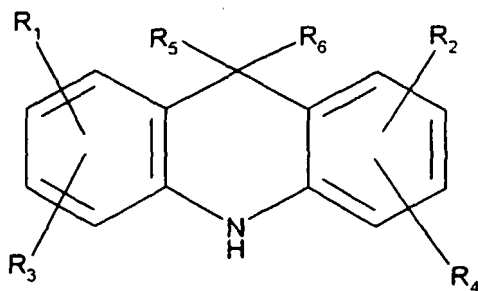
donde:

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>3</sub> a C<sub>32</sub> y alqueno C<sub>3</sub> a C<sub>32</sub>, con la condición de que al menos uno de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> no sea hidrógeno, y R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> e hidrógeno;

donde, al finalizar dicha condensación, no se separa defenilamina alquilada residual del producto de acridano.

**[0019]** En otro aspecto más, la presente invención se refiere a un método para reducir la susceptibilidad de un lubricante a oxidación que comprende añadir a dicho lubricante una mezcla de antioxidantes, donde dicha mezcla comprende:

A) al menos un acridano de la fórmula general:



donde:

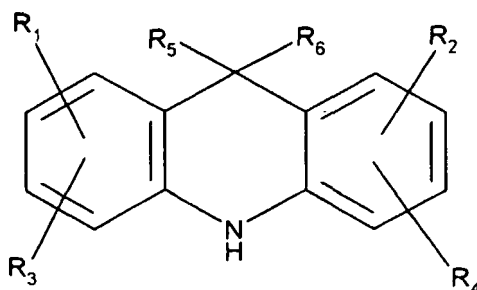
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>3</sub> a C<sub>32</sub> y alqueniilo C<sub>3</sub> a C<sub>32</sub>, con la condición de que al menos uno de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> no sea hidrógeno, y R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> e hidrógeno

B) difenilamina alquilada residual de la preparación del acridano;

C) al menos un antioxidante adicional seleccionado entre el grupo que consiste en antioxidantes de amina, antioxidantes de fenol impedido y mezclas de los mismos.

#### DESCRIPCIÓN DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

[0020] Como se ha indicado anteriormente, la presente invención se refiere a una clase de aditivos lubricantes que se obtiene a partir de la condensación de una difenilamina alquilada (ADPA) con una cetona o aldehído, en presencia de un catalizador ácido adecuado. Los compuestos de esta clase se llaman acridanos. Estos se definen mediante la fórmula general:



donde:

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>3</sub> a C<sub>32</sub> y alqueniilo C<sub>3</sub> a C<sub>32</sub>, con la condición de que al menos uno de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> no sea hidrógeno, y R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> e hidrógeno.

[0021] Cuando cualquiera de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> es alquilo de 3 a 32 átomos de carbono, estos pueden ser, por ejemplo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo, heneicosilo, docosilo, tricosilo, tetracosilo, pentacosilo, hexacosilo, heptacosilo, octacosilo, nonacosilo, triacontilo, untricontilo, dotriacontilo, mezclas e isómeros de los anteriores, y similares.

[0022] Preferentemente, cuando cualquiera de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> es alquilo, estos son alquilo de 2 a 24 átomos de carbono, más preferentemente de 3 a 20 átomos de carbono.

[0023] Cuando cualquiera de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> es alqueniilo de 3 a 32 átomos de carbono, estos pueden ser, por ejemplo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, undecenilo, dodecenilo, tridecenilo, tetradecenilo, pentadecenilo, hexadecenilo, heptadecenilo, octadecenilo, nonadecenilo, eicosenilo, heneicosenilo, docosenilo, tricosenilo, tetracosenilo, pentacosenilo, hexacosenilo, heptacosenilo, octacosenilo, nonacosenilo, triacontenilo, untricontenilo, dotriacontenilo, mezclas e isómeros de los anteriores y similares.

[0024] Preferentemente, cuando cualquiera de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> es alqueniilo, estos son alqueniilo de 2 a 24 átomos de carbono, más preferentemente de 3 a 20 átomos de carbono.

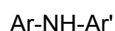
[0025] Cuando ambos o uno de R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> es hidrocarbilo de 1 a 20 átomos de carbono, estos se seleccionan independientemente y pueden ser, por ejemplo, alquilo de cadena lineal o ramificada, alquilo, arilo, por ejemplo,

fenilo, o heterocíclico, y puede contener grupos oxígeno, nitrógeno y/o azufre o uniones además de cualquier estructura principal de carbono/hidrógeno.

**[0026]** Se sabe de la Patente de Estados Unidos N° 5.268.394 que pueden usarse acridanos como aditivos de lubricación. Esta patente también desvela la combinación de los acridanos con ciertos estabilizadores de amina, estabilizadores fenólicos y estabilizadores fosfito. Sin embargo, la patente enseña únicamente también el uso de acridanos que se han separado de la difenilamina empleada en su fabricación. Se ha descubierto ahora que dicha separación es innecesaria y que pueden emplearse combinaciones útiles de acridano y difenilamina alquilada residual como estabilizadores para lubricantes sin el gasto de fabricación de separarlas de la mezcla de reacción. Los expertos en la materia se darán cuenta de que pueden añadirse estabilizadores adicionales a la composición. En una realización preferida, se añaden uno o más antioxidantes de amina, tales como difenilaminas alquiladas, que pueden ser iguales o diferentes de la difenilamina residual de la composición y/o antioxidantes fenólicos impedidos.

**[0027]** Los antioxidantes de amina pueden ser diarilaminas sustituidas con hidrocarburo, tales como materiales antioxidantes de difenilamina sustituidos con arilo, alquilo, alcarilo y aralquilo. Una lista no limitante de difenilaminas sustituidas con hidrocarburo disponibles en el mercado incluye difenilaminas sustituidas octiladas, nontiladas y heptiladas y difenilaminas para-sustituidas estirenadas o  $\alpha$ -metil estirenadas. Las difenilaminas sustituidas con hidrocarburo que contiene azufre, tales como p-(p-toluenosulfonilamido)-difenilamina, también se consideran parte de esta clase.

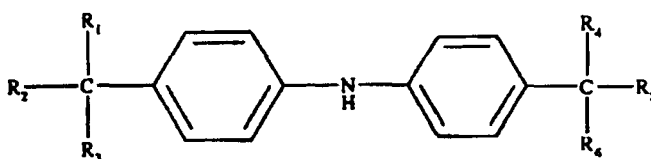
**[0028]** Pueden representarse diarilaminas sustituidas con hidrocarburo que son útiles en la práctica de la presente invención mediante la fórmula general



donde Ar y Ar' son radicales arilo seleccionados independientemente, al menos uno de los mismos está preferentemente sustituido con al menos un radical alquilo. Los radicales arilo pueden ser, por ejemplo, fenilo, bifenilo, terfenilo, naftilo, antrilo, fenantrilo y similares. El sustituyente o sustituyentes alquilo pueden ser, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, isómeros de los mismos y similares.

**[0029]** Son diarilaminas sustituidas con hidrocarburo preferidas aquellas desveladas en las Patentes de Estados Unidos N° 3.452.056 y 3.505.225.

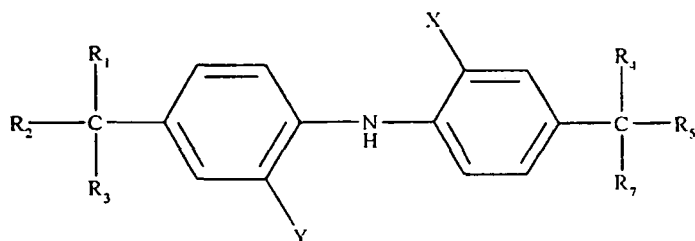
**[0030]** Pueden representarse diarilaminas sustituidas con hidrocarburo preferidas mediante las siguientes fórmulas generales:



(I)

donde

R<sub>1</sub> se selecciona entre el grupo que consiste en radicales fenilo y p-tolilo;  
 R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en radicales metilo, fenilo y p-tolilo;  
 R<sub>4</sub> se selecciona entre el grupo que consiste en radicales metilo, fenilo, p-tolilo y neopentilo;  
 R<sub>5</sub> se selecciona entre el grupo que consiste en radicales metilo, fenilo, p-tolilo y 2-fenilisobutilo; y,  
 R<sub>6</sub> es un radical metilo.



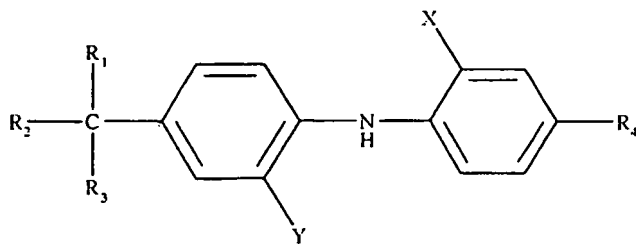
(II)

donde

R<sub>1</sub> a R<sub>5</sub> se seleccionan independientemente entre los radicales que se muestran en la Fórmula I y R<sub>7</sub> se selecciona entre el grupo que consiste en radicales metilo, fenilo y p-tolilo;

X es un radical seleccionado entre el grupo que consiste en metilo, etilo, sec-alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, α,α-dimetilbencilo, α-metil-bencilo, cloro, bromo, carboxilo y sales metálicas de los ácidos carboxílicos en las que el metal se selecciona entre el grupo que consiste en cinc, cadmio, níquel, plomo, estaño, magnesio y cobre; y,

Y es un radical seleccionado entre el grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, sec-alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, cloro y bromo.



(III)

donde

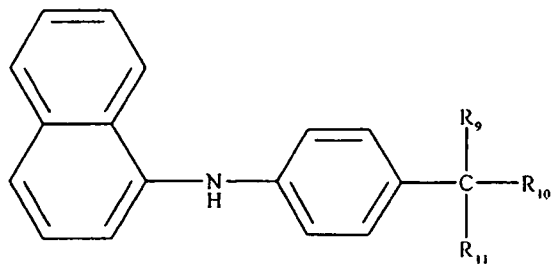
R<sub>1</sub> se selecciona entre el grupo que consiste en radicales fenilo o p-tolilo;

R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en radicales metilo, fenilo y p-tolilo;

R<sub>4</sub> es un radical seleccionado entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> primario, secundario y terciario, y

alcoxilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, que puede ser de cadena lineal o ramificado; y

X e Y son radicales seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, sec-alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, cloro y bromo.



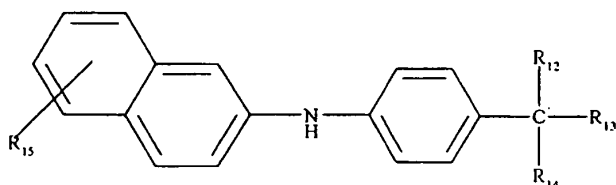
(IV)

donde

R<sub>9</sub> se selecciona entre el grupo que consiste en radicales fenilo y p-tolilo;

R<sub>10</sub> es un radical seleccionado entre el grupo que consiste en metilo, fenilo, p-tolilo y 2-fenil-isobutilo; y

R<sub>11</sub> es un radical seleccionado entre el grupo que consiste en metilo, fenilo y p-tolilo.



(V)

donde

R<sub>12</sub> se selecciona entre el grupo que consiste en radicales fenilo o p-tolilo;

R<sub>13</sub> se selecciona entre el grupo que consiste en radicales metilo, fenilo y p-tolilo;

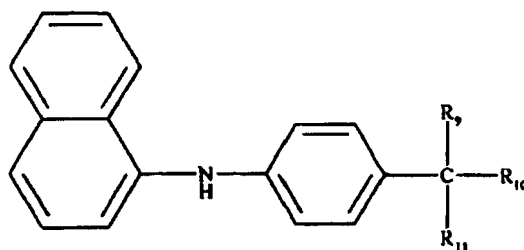
5 R<sub>14</sub> se selecciona entre el grupo que consiste en radicales metilo, fenilo, p-tolilo y 2-fenilisobutilo; y

R<sub>15</sub> se selecciona entre el grupo que consiste en radicales hidrógeno, α,α-dimetilbencilo, α-metilbenzhdrido, trifenilmetilo y a,a p-trimetilbencilo. Los productos químicos útiles en la invención son como se indica a continuación:

| TIPO I         |                |                |                |                |                |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                |                |                |                |                |                |
| R <sub>1</sub> | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub> | R <sub>4</sub> | R <sub>5</sub> | R <sub>6</sub> |
| Fenilo         | Metilo         | Metilo         | Fenilo         | Metilo         | Metilo         |
| Fenilo         | Fenilo         | Metilo         | Fenilo         | Fenilo         | Metilo         |
| Fenilo         | Fenilo         | Fenilo         | Neopentilo     | Metilo         | Metilo         |

| TIPO II        |                |                |                |                |                |                       |           |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------|-----------|
|                |                |                |                |                |                |                       |           |
| R <sub>1</sub> | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub> | R <sub>4</sub> | R <sub>5</sub> | R <sub>6</sub> | X                     | Y         |
| Fenilo         | Metilo         | Metilo         | Fenilo         | Metilo         | Metilo         | α,α-Dimetil-bencilo   | Hidrógeno |
| Fenilo         | Metilo         | Metilo         | Fenilo         | Metilo         | Metilo         | Bromo                 | Bromo     |
| Fenilo         | Metilo         | Metilo         | Fenilo         | Metilo         | Metilo         | Carboxilo             | Hidrógeno |
| Fenilo         | Metilo         | Metilo         | Fenilo         | Metilo         | Metilo         | Carboxilato de níquel | Hidrógeno |
| Fenilo         | Metilo         | Metilo         | Fenilo         | Metilo         | Metilo         | 2-Butilo              | Hidrógeno |
| Fenilo         | Metilo         | Metilo         | Fenilo         | Metilo         | Metilo         | 2-Octilo              | Hidrógeno |
| Fenilo         | Fenilo         | Fenilo         | Fenilo         | Fenilo         | Fenilo         | 2-Hexilo              | Hidrógeno |

| TIPO III       |                |                |                |           |           |
|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------|-----------|
|                |                |                |                |           |           |
| R <sub>1</sub> | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub> | R <sub>4</sub> | X         | Y         |
| Fenilo         | Metilo         | Metilo         | Isopropoxi     | Hidrógeno | Hidrógeno |
| Fenilo         | Metilo         | Metilo         | Hidrógeno      | 2-Octilo  | Hidrógeno |
| Fenilo         | Fenilo         | Fenilo         | Hidrógeno      | 2-Hexilo  | Hidrógeno |



TIPO IV

R<sub>9</sub> es fenilo y R<sub>10</sub> y R<sub>11</sub> son metilo.

5 **[0031]** Una segunda clase de antioxidantes de amina comprende los productos de reacción de una diarilamina y una cetona alifática. Los productos de reacción de diarilamina-cetona alifática que son útiles en el presente documento se desvelan en las Patentes de Estados Unidos N°. 1.906.935; 1.975.167; 2.002.642; y 2.562.802. Descrito brevemente, estos productos obtienen haciendo reaccionar una diarilamina, preferentemente una difenilamina, que puede, si se desea, poseer uno o más sustituyentes en ambos grupos arilo, con una cetona alifática, preferentemente acetona, en presencia de un catalizador adecuado. Además de difenilamina, otros reactivos de diarilamina adecuados incluyen dinaftil aminas; p-nitrodifenilamina; 2,4-dinitrodifenilamina; p-aminodifenilamina; p-hidroxidifenilamina; y similares. Además de acetona, otros reactivos de cetona adecuados útiles incluyen metiletilcetona, dietilcetona, monocloroacetona, dicloroacetona y similares.

15 **[0032]** Un producto de reacción de diarilamina-cetona alifática preferido se obtiene a partir de la reacción de condensación de difenilamina y acetona (NAUGARD A, Uniroyal Chemical), por ejemplo, de acuerdo con las condiciones descritas en la Patente de Estados Unidos Número 2.562.802. El producto disponible en el mercado se suministra en forma de un polvo de color castaño claro-verde o en forma de copos de color verdoso y tiene un intervalo de fusión de 85 a 95 °C.

20 **[0033]** Una tercera clase de aminas adecuadas comprende las p-fenilendiaminas sustituidas con N,N'-hidrocarburo. El sustituyente hidrocarburo puede ser alquilo o grupos arilo, que pueden estar sustituidos o sin sustituir. Como se usa en la presente memoria, el término "alquilo", a menos que se describa específicamente otra cosa, pretende incluir cicloalquilo. Son materiales representativos:

25 N-fenil-N'-ciclohexil-p-fenilenodiamina;  
N-fenil-N'-sec.-butil-p-fenilenodiamina;  
N-fenil-N'-isopropil-p-fenilenodiamina;  
N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilenodiamina;  
30 N,N'-bis-(1,4-dimetilpentil)-p-fenilenodiamina;  
N,N'-difenil-p-fenilenodiamina; diaril-p-N,N'-bis-(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilenodiamina mixta; y  
N,N'-bis-(1 metilheptil)-p-fenilenodiamina.

35 **[0034]** Una clase final de antioxidantes de amina comprende materiales basados en quinolina, especialmente, 1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinolina polimerizada. Los materiales representativos incluyen 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina polimerizada; 6-dodecil-2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina; 6-etoxi-2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina y similares.

40 **[0035]** Los fenoles impedidos que son particularmente útiles en la práctica de la presente invención son solubles en aceite.

45 **[0036]** Los ejemplos de fenoles impedidos útiles incluyen 2,4-dimetil-6-octil-fenol; 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (es decir, hidroxi-tolueno butilado); 2,6-di-t-butil-4-etil-fenol; 2,6-dit-butil-4-n-butil-fenol; 2,2'-metilenbis(4-metil-6-t-butil-fenol); 2,2'-metilenbis(4-etil-6-t-butil-fenol); 2,4-dimetil-6-t-butil-fenol; 4-hidroximetil-2,6-di-t-butil-fenol; beta(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de n-octadecilo; 2,6-dioctadecil-4-metil-fenol; 2,4,6-trimetil-fenol; 2,4,6-triisopropil-fenol; 2,4,6-tri-t-butil-fenol; 2-t-butil-4,6-dimetil-fenol; 2,6-metil-4-didodecil-fenol; 4-hidrox-iisocianurato de tris(3,5-di-t-butilo, y tris(2-metil-4-hidroxi-5-t-butilfenil)butano.

50 **[0037]** Otros antioxidantes útiles incluyen 4-hidroxi-hidrocinamato de 3,5-di-t-butilo; octadecil-3,5-di-t-butil-4-hidroxi hidrocinamato (NAUGARD 76, Uniroyal Chemical; IRGANOX 1076, Ciba-Geigy); tetraquis{metileno(3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinamato)}metano (IRGANOX 1010, Ciba-Geigy); 1,2-bis(3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinamato)hidrazina (IRGANOX MD 1024, Ciba-Geigy); 1,3,5-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)-s-triazina-2,4,6-(1H,3H,5H)triona (IRGANOX 3114, Ciba-Geigy); 2,2'-oxamido bis-{etil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)}propionato (NAUGARD XL-1, Uniroyal Chemical); 1,3,5-tris(4-t-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)-s-triazina-2,4,6-(1H,3H,5H)triona (CYANOX 1790, AmericanCyanamidCo.); 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)benceno (ETHANOX330, Etil Corp.); triéster del ácido 3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinámico con 1,3,5-tris(2-hidroxietil)-5-triazina-2,4,6-(1H,3H,5H)-triona y

bis(3,3-bis(4-hidroxi-3-t-butilfenil)ácido butanoico)glicoléster.

**[0038]** Otros fenoles impedidos más que son útiles en la práctica de la presente invención son polifenoles que contienen tres o más grupos fenol sustituidos, tales como tetraquis(metileno(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-hidrocinnamato))metano (IRGANOX 1010, Ciba-Geigy) y 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)benceno (ETHANOX 330, Etil Corp.).

**[0039]** Son antioxidantes especialmente preferidos para su uso con las composiciones de la presente invención difenilamina mono-, di- y tri- nonilada (Naugalube® 438L), alquil C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> éster del ácido 3,5-di-t-butil-4-hidroxi-hidrocinnámico ramificado (Naugalube 531) y difenilamina butilada (30%) octilada (24%) (Naugalube 640).

**[0040]** Las composiciones de la presente invención se preparan mediante la condensación de una difenilamina alquilada (ADPA) con una cetona o aldehído, en presencia de un catalizador ácido adecuado. Se prefiere que se emplee uno de los tres procedimientos siguientes distintos. El primer procedimiento comprende el uso de yoduro ferroso y temperaturas y presiones elevadas, el segundo comprende el uso de ácido bromhídrico como catalizador y alimentación continua de la cetona durante un periodo prolongado de tiempo y el tercero comprende el uso de una alimentación continua de cetona y catalizador de HBr durante un periodo prolongado de tiempo.

**[0041]** Como ejemplo del primer procedimiento, se cargaron 326 gramos de difenilamina nonilada (Naugalube 438L) en un autoclave junto con 1,4 gramos de yoduro ferroso, suministrado como un concentrado al 40% en agua, y 135 ml de acetona. El recipiente se presurizó dos veces con nitrógeno a 212 psig y se descargó a presión atmosférica. Después, se calentó a 280 °C, después de lo cual la presión aumentó a 384 psig. Se dejó que la reacción continuara durante 6 horas, tiempo durante el cual la presión aumentó a un máximo de 518 psig. Después, la masa de reacción se enfrió, se diluyó con disolvente y se neutralizó a pH 7. La fase orgánica se lavó con agua y los extractos orgánicos se escindieron en un evaporador rotatorio. El producto se obtuvo en forma de un líquido viscoso de color oscuro.

**[0042]** Como un ejemplo del segundo procedimiento, se cargaron difenilamina nonilada (95 gramos, Naugalube 438L) y 4,5 ml de HBr acuoso al 50% en un recipiente de reacción equipado con un agitador mecánico, un termopar y un calentador eléctrico. En una atmósfera de nitrógeno, la carga se calentó a 165 °C. Se añadió acetona (120 ml) mediante una bomba de jeringa a una velocidad de 10 ml por. Después, la masa de reacción se enfrió y se lavó con NaOH diluido y se separó en un evaporador rotatorio. El producto se obtuvo en forma de un líquido viscoso de color oscuro.

**[0043]** Como un ejemplo del tercer procedimiento, se cargó difenilamina nonilada (40 gramos, Naugalube 438L) e un recipiente de reacción equipado con un agitador mecánico, un termopar, un calentador eléctrico y un condensador externo con receptor. En una atmósfera de nitrógeno, la carga se calentó a 180 °C. Se añadió lentamente acetona (62 ml) mezclada con 0,875 gramos de HBr (suministrado como una solución al 50% en peso en agua) mediante una bomba de jeringa durante aproximadamente 7 horas. Después, la masa de reacción se trató con calor durante una hora más. Después, se enfrió a 60 °C, se diluyó con un peso igual de disolvente (para mejorar el lavado) y se lavó con NaOH diluido. La capa orgánica se separó se desprendió en un evaporador rotatorio. El producto se obtuvo en forma de un líquido viscoso de color oscuro.

**[0044]** La invención puede comprenderse mejor por referencia a los siguientes ejemplos en los que las partes y los porcentajes están en peso a menos que se indique otra cosa.

## Ejemplos

### Ejemplo COMPARATIVO A

**[0045]** Se cargaron noventa gramos de difenilamina butilada octilada y 3,6 gramos de ácido bromhídrico acuoso al 48% en un recipiente de reacción equipado con agitación mecánica, una atmósfera de nitrógeno, un termopar, un calentador eléctrico y un condensador externo con receptor. Éste se calentó a 180 °C. Utilizando una bomba de HPLC, se añadieron 340 ml de acetona a la masa de reacción durante aproximadamente 6,5 horas. Después, la masa de reacción se trató con calor durante 30 minutos más. Después, la masa de reacción se enfrió a 70 °C, se diluyó con 250 ml de heptano (para mejorar el lavado) y se lavó con NaOH diluido. La capa orgánica se separó y se dejó reposar durante una noche. El precipitado resultante (denominado en lo sucesivo como AC1) se retiró por filtración para proporcionar 7,2 gramos un sólido acicular de color blanco-gris con un punto de fusión de 229-231 °C. El análisis mostró éste era di-terc-butil dimetilacridano. RMN <sup>1</sup>H: δ = 1,303 ppm Integral = 18 (t-butilo); δ = 1,591 ppm Integral = 6 (Ar<sub>2</sub>C-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); δ = 6,002 ppm Integral = 1 (-N-H); δ = 6,592, 6,619, 7,084, 7,090, 7,112, 7,117 y 7,387 ppm Integral = 6 (automático). RMN <sup>13</sup>C: δ = 30,661 ppm Integral = 2 (Ar<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); δ = 31,618 ppm Integral = 6 (ArC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); δ = 34,299 ppm Integral = 2 (ArC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); δ = 36,619 ppm Integral = 1 (Ar<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); δ = 112,837, 122,156, 123,477, 128,504, 136,376, 142,917 ppm Integral = 12 aromático.

**Ensayo de oxidación****Ensayo de Calorimetría de Exploración Diferencial de Presión**

5 **[0046]** Las propiedades antioxidantes de los productos de reacción de la presente invención se determinaron en el Ensayo de Calorimetría de Exploración Diferencial de Presión (PDSC). El ensayo se realizó usando un DSC27HP de Mettler-Toledo, siguiendo los procedimientos indicados. Este ensayo mide el Tiempo de Inducción de Oxidación (OIT) relativa de antioxidantes en fluidos lubricantes según como se mide en gas O<sub>2</sub> a presión.

10 **[0047]** Todas las muestras se mezclaron al 0,4% en peso del antioxidante total en un modelo de aceite de motor totalmente formulado (véase Tabla 1) que no contenía antioxidantes primarios. Después, se añadió un 0,1 % en peso más de aceite base 150 Solvent Neutral junto con 50 ppm de naftenato férrico. Los resultados se compararon con los de una muestra basal de la mezcla base que contenía 0,5% en peso de aceite base 150 Solvent Neutral y 50 ppm de naftenato férrico. Las condiciones del ensayo PDSC se muestran en la Tabla 2. La Tabla 3 muestra concentraciones de aditivo y resultados de ensayo para combinaciones de difenilamina nonilada (Naugalube 438L) y AC1. La Tabla 4 muestra concentraciones de aditivo y resultados de ensayo para combinaciones de antioxidante fenólico impedido (Naugalube 531), difenilamina nonilada (Naugalube 438L) y AC1. El valor numérico de los resultados de ensayo se mide como tiempo de inducción de oxidación (OIT) en minutos, y aumenta con un incremento de la eficacia.

20

| Tabla 1<br>Mezcla Base para ensayo PDSC     |           |
|---------------------------------------------|-----------|
| Componente                                  | % en peso |
| 150 Solvent Neutral                         | 83,85     |
| Dialquilditiofosfato de cinc                | 1,01      |
| Antioxidante                                | 0,0       |
| Dispersante de succinimida                  | 7,58      |
| Detergente de Sulfonato Cálcico Sobrecasado | 1,31      |
| Detergente de Sulfonato Cálcico Neutro      | 0,5       |
| Inhibidor de oxidación                      | 0,1       |
| Depresor del punto de congelación           | 0,1       |
| Promotor de OCP VI                          | 5,55      |

| Tabla 2<br>condiciones de PDSC |                    |
|--------------------------------|--------------------|
| Condiciones                    | Ajustes            |
| Temperatura                    | 200 °C             |
| Gas                            | Oxígeno            |
| Caudal                         | 100 ml/min         |
| Presión                        | 3,45 MPa (500 psi) |
| Tamaño de muestra              | 1-5 mg             |
| Recipiente (abierto/cerrado)   | abierto            |

| Tabla 3<br>Concentraciones de Aditivo y Resultados de Ensayo para Combinaciones de Difenilamina Nonilada (Naugalube 438L) y AC1 |                             |     |               |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|-----|---------------|
| Ejemplo (Comparativo)                                                                                                           | Combinación de Antioxidante |     | OIT (Minutos) |
|                                                                                                                                 | Naugalube 438L              | AC1 |               |
| 1                                                                                                                               | 0,4                         | 0,0 | 18,3          |
| 2                                                                                                                               | 0,3                         | 0,1 | 21,3          |
| 3                                                                                                                               | 0,2                         | 0,2 | 21,25         |
| 4                                                                                                                               | 0,1                         | 0,3 | 17,56         |
| 5                                                                                                                               | 0,0                         | 0,4 | 17,5          |
| Basal                                                                                                                           | 0,0                         | 0,0 | 5,45          |

| Tabla 4<br>Concentraciones de Aditivo y Resultados de Ensayo Para Combinaciones de Antioxidante Fenólico Impedido<br>(Naugalube 531), Difenilamina Nonilada (Naugalube 438L) y AC1 |                             |                |      |               |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|----------------|------|---------------|
| Ejemplo<br>(Comparativo)                                                                                                                                                           | Combinación de Antioxidante |                |      | OIT (Minutos) |
|                                                                                                                                                                                    | Naugalube 531               | Naugalube 438L | AC1  |               |
| 6                                                                                                                                                                                  | 0,4                         | 0,0            | 0,0  | 6,37          |
| 7                                                                                                                                                                                  | 0,0                         | 0,2            | 0,0  | 11,90         |
| 8                                                                                                                                                                                  | 0,2                         | 0,2            | 0,0  | 13,81         |
| 9                                                                                                                                                                                  | 0,2                         | 0,15           | 0,05 | 20,75         |
| 10                                                                                                                                                                                 | 0,2                         | 0,1            | 0,1  | 18,95         |
| 11                                                                                                                                                                                 | 0,2                         | 0,05           | 0,15 | 17,31         |
| 12                                                                                                                                                                                 | 0,2                         | 0,0            | 0,2  | 18,25         |
| Basal                                                                                                                                                                              | 0,0                         | 0,0            | 0,0  | 5,45          |

**[0048]** Como puede verse en las Tablas 3 y 4, la combinación de difenilamina alquilada y dimetilacridano alquilado actúa de forma sinérgica para mejorar el rendimiento de la formulación lubricante sobre el rendimiento de ambos aditivos por separado. Además, la sustitución de una porción de difenilamina alquilada con dimetilacridano alquilado, cuando se emplea junto con un antioxidante fenólico, genera un rendimiento superior al de difenilamina alquilada o dimetilacridano alquilado por separado junto con un antioxidante fenólico, especialmente cuando al dimetilacridano alquilado se usa en aproximadamente una proporción 1:3 con difenilamina alquilada.

#### Mezclas de Preparación de Dimetilacridanos Alquilados y Difenilaminas Alquiladas

**[0049]** En lugar de prepara una muestra pura de acridano alquilado y mezclarla físicamente con una difenilamina alquilada, tanto en un fluido lubricante, como antes de la mezcla en un fluido lubricante, es posible y está de acuerdo con la presente invención fabricar la proporción deseada de acridano alquilado con respecto a difenilamina alquilada por el primer intento. Los siguientes son ejemplos de este procedimiento.

#### Aditivo A

**[0050]** Se cargaron 40 gramos de difenilamina nonilada (Naugalube 438L) en un recipiente de reacción equipado con agitación mecánica, una atmósfera de nitrógeno, un termopar, un calentador eléctrico y un condensador exterior con receptor. Esto se calentó a 180 ° C. Se añadieron sesenta y dos ml de acetona mezclados con 0,875 gramos de HBr (suministrado como una mezcla al 50% en peso en agua) mediante una bomba de jeringa durante aproximadamente 7 horas. Después, la masa de reacción se trató con calor durante una hora más. Después, la masa de reacción se enfrió a 60 °C, se diluyó con un peso igual de disolvente (para mejorar el lavado) y se lavó NaOH diluido. La capa orgánica se separó y se aisló en un evaporador rotatorio. El producto se obtuvo en forma de un líquido viscoso de color oscuro. El análisis por CG (Cromatografía de Gases) indicó que el 42,8% de AR (área relativa) era nuevo material alquilado, siendo los restante material de partida.

#### Aditivo B

**[0051]** Se cargaron cuarenta y cinco gramos difenilamina octilada butilada (Naugalube 640) en un recipiente de reacción equipado con agitación mecánica, una atmósfera de nitrógeno, un termopar, un calentados eléctrico y un condensador exterior con receptor. Esto se calentó a 180 °C. Se añadió lentamente acetona (63 ml) mezclada con 0,9 gramos de HBr (suministrado como una mezcla al 50% en peso en agua) mediante una bomba de jeringa durante aproximadamente 3,5 horas. Después, la masa de reacción se trató con calor durante 3 horas más. Después, la masa de reacción se enfrió a 70 °C, se diluyó con un peso igual de disolvente (para mejorar el lavado) y se lavó con NaOH diluido. La capa orgánica se separó y se aisló en un evaporador rotatorio. El producto se obtuvo en forma de un líquido viscoso de color oscuro. El análisis por CGEM (Cromatografía de gases/Espectroscopia de masas) indicó que el 34,1% de AR era dimetilacridano con diversos números y longitudes de grupos alquilo, siendo lo restante material de partida.

#### Aditivo C

**[0052]** Una cantidad de 43,1 gramos de difenilamina nonilada (Naugalube 438L) se cargó en un recipiente de reacción equipado con agitación mecánica, una atmósfera de nitrógeno, un termopar, un calentador eléctrico y un condensador. Esto se calentó a 180 °C. Se preparó una solución madre de 52,5 ml de acetona mezclada con 1,8 gramos de HBr (suministrado como una mezcla al 50% en peso en agua). De ésta, se añadieron 7 ml durante 1 hora. Después, la masa de reacción se trató con calor durante 6 horas más. El producto se obtuvo en forma de un líquido viscoso de color oscuro. El análisis por CG indicó que el 23% de AR era nuevo material alquilado, siendo el resto material de partida.

**Ensayo de Oxidación****Estabilidad de oxidación de Aceites de Turbina de Vapor por Bomba Rotatoria**

**[0053]** Las propiedades antioxidantes de los productos de reacción de la presente invención se determinaron en el Ensayo de Oxidación de Bomba Rotatoria (RBOT). El ensayo se realizó siguiendo ASTM D 2272, en un Baño de Oxidación de Bomba Rotatoria de Koehler Instrument Company, Inc. (modelo K-70200) equipado con un sistema de medición de presión Koehler modelo K-70502. Este ensayo mide el Tiempo de Inducción de Oxidación r (OIT) relativo de antioxidantes en fluidos lubricantes, según se mide por la disminución de la presión de un recipiente presurizado con gas O<sub>2</sub>.

**[0054]** Cada muestra que debe ensayarse se formula en un modelo de aceite de turbina de vapor (véase Tabla 5) que no contiene antioxidante, al 0,5% en peso. Después, estas se compararon con una muestra de la mezcla base que contenía un 0,5% en peso adicional de aceite base Excel 100. La Tabla 6 proporciona el valor numérico de los resultados del ensayo (OIT, minutos), en los que un incremento en el valor numérico se traduce en un incremento de la eficacia.

| Tabla 5<br>Formulación para RBOT |                    |
|----------------------------------|--------------------|
| Componente                       | Porcentaje en peso |
| Excel 100                        | 99,3               |
| Desactivador Metálico            | 0,1                |
| Inhibidor de la Corrosión        | 0,1                |
| Aditivo                          | 0,5                |

| Tabla 6<br>Resultados de RBOT |                |      |
|-------------------------------|----------------|------|
| Ejemplo                       | Aditivo        | OIT  |
| Preliminar                    | Sin aditivo    | 37   |
| 13                            | Aditivo A      | 910  |
| 14                            | Aditivo B      | 1532 |
| Referencia A                  | Naugalube 438L | 670  |
| Referencia B                  | Naugalube 640  | 1435 |

**Ensayo de Oxidación****Ensayo de Calorimetría de Exploración Diferencial de Presión (PDSC)**

**[0055]** Se realizó un ensayo PDSC empleando el protocolo descrito anteriormente. La Tabla 7 muestra concentraciones de aditivo y resultados de ensayo para combinaciones de difenilamina alquilada (Naugalube 438L o Naugalube 640) y los ejemplos preparados. La Tabla 8 muestra concentraciones de aditivo y resultados de ensayo para combinaciones de antioxidante fenólico impedido (Naugalube 531), difenilamina alquilada y los ejemplos preparados. El valor numérico de estos resultados de ensayo se midió como tiempo de inducción de oxidación (OIT) en minutos, y aumentan con un aumento de la eficacia.

| Tabla 7<br>Concentraciones de aditivo y Resultados de Ensayo Para Combinaciones de Difenilamina alquilada y Aditivos A-C |                             |               |           |           |           |               |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|---------------|-----------|-----------|-----------|---------------|
| Ejemplo                                                                                                                  | Combinación de antioxidante |               |           |           |           | OIT (Minutos) |
|                                                                                                                          | Naugalube 438L              | Naugalube 640 | Aditivo A | Aditivo B | Aditivo C |               |
| Comp. 1                                                                                                                  | 0,4                         | 0,0           | 0,0       | 0,0       | 0,0       | 18,3          |
| Comp. 15                                                                                                                 | 0,0                         | 0,4           | 0,0       | 0,0       | 0,0       | 19,66         |
| 16                                                                                                                       | 0,0                         | 0,0           | 0,4       | 0,0       | 0,0       | 20,27         |
| 17                                                                                                                       | 0,0                         | 0,0           | 0,0       | 0,4       | 0,0       | 21,09         |
| 18                                                                                                                       | 0,0                         | 0,0           | 0,0       | 0,0       | 0,4       | 21,11         |
| 19                                                                                                                       | 0,0                         | 0,107         | 0,0       | 0,293     | 0,0       | 20,9          |
| Línea Basal                                                                                                              | 0,0                         | 0,0           | 0,0       | 0,0       | 0,0       | 5,45          |

| Tabla 8<br>Concentraciones de Aditivo y Resultados de Ensayo Para Combinaciones de Antioxidante Fenólico Impedido<br>(Naugalube 531), Difenilamina Alquilada y aditivos A-C |                             |                   |                  |           |           |           |                  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|-------------------|------------------|-----------|-----------|-----------|------------------|
| Ejemplo                                                                                                                                                                     | Combinación de Antioxidante |                   |                  |           |           |           | OIT<br>(Minutos) |
|                                                                                                                                                                             | Naugalube<br>531            | Naugalube<br>438L | Naugalube<br>640 | Aditivo A | Aditivo B | Aditivo C |                  |
| COMP. 8                                                                                                                                                                     | 0,2                         | 0,2               | 0,0              | 0,0       | 0,0       | 0,0       | 13,81            |
| COMP. 20                                                                                                                                                                    | 0,2                         | 0,0               | 0,2              | 0,0       | 0,0       | 0,0       | 14,78            |
| 21                                                                                                                                                                          | 0,2                         | 0,0               | 0,0              | 0,2       | 0,0       | 0,0       | 17,80            |
| 22                                                                                                                                                                          | 0,2                         | 0,0               | 0,0              | 0,0       | 0,2       | 0,0       | 19,73            |
| 23                                                                                                                                                                          | 0,2                         | 0,0               | 0,0              | 0,0       | 0,0       | 0,2       | 16,60            |
| 24                                                                                                                                                                          | 0,2                         | 0,0               | 0,053            | 0,0       | 0,147     | 0,0       | 17,58            |
| Línea Basal                                                                                                                                                                 | 0,0                         | 0,0               | 0,0              | 0,0       | 0,0       | 0,0       | 5,45             |

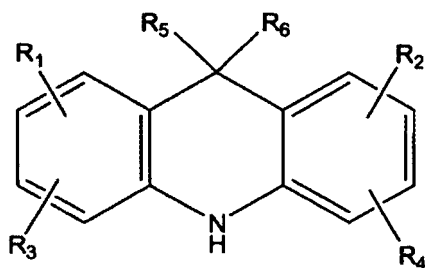
**[0056]** Como puede verse en comparación con los Ejemplos 1 y 15, el rendimiento en este ensayo se mejora mediante los ejemplos de aditivos que se prepararon como una mezcla de difenilamina alquilada y acridano alquilado. Igualmente, cuando se usa junto con un antioxidante fenólico, el rendimiento de estos aditivos se vuelve incluso más grande. Aunque la combinación de antioxidante fenólico y difenilamina alquilada produce OIT en el intervalo de 13-15 minutos, la utilización de la sinergia entre los tres aditivo en la presente invención puede empujar al tiempo de inducción de oxidación a cerca de 20 minutos como en el ejemplo 22.

5

## REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:

- 5 A) a lubricante; y  
B) a mezcla de antioxidantes, donde dicha mezcla se prepara mediante la condensación parcial de una difenilamina alquilada seleccionada entre el grupo que consiste en difenilamina mono-, di- y tri- nonilada y difenilamina butilada octilada con un aldehído o cetona en presencia de un catalizador ácido para producir al menos un acridano de la fórmula general:



10 donde:

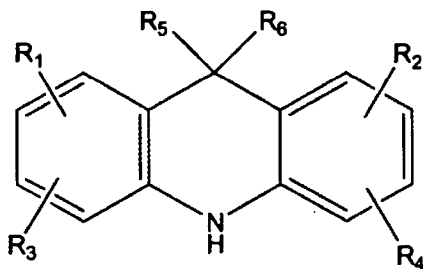
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, butilo, octilo y nonilo, con la condición de que al menos uno de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> no sea hidrógeno y R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> e hidrógeno;

donde, al finalizar dicha condensación, la difenilamina alquilada residual no se separa del producto de acridano.

2. La composición de la reivindicación 1, donde la difenilamina alquilada se condensa con una cetona, preferentemente acetona.

3. La composición de la reivindicación 1, donde la composición comprende además al menos un antioxidante además del proporcionado por la mezcla, que se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en antioxidantes de amina, antioxidantes de fenol impedido y mezclas de los mismos, y especialmente se selecciona entre el grupo que consiste en 2,4-dimetil-6-octil-fenol; 2,6-di-t-butil-4-metil-fenol; 2,6-di-t-butil-4-etil-fenol; 2,6-di-t-butil-4-n-butil-fenol; 2,2'-metilenbis(4-metil-6-t-butil-fenol); 2,2'-metilenbis(4-etil-6-t-butil-fenol); 2,4-dimetil-6-t-butil-fenol; 4-hidroximetil-2,6-di-t-butil-fenol; n-octadecil-beta(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato; 2,6-dioctadecil-4-metil-fenol; 2,4,6-trimetil-fenol; 2,4,6-triisopropil-fenol; 2,4,6-tri-t-butil-fenol; 2-t-butil-4,6-dimetil-fenol; 2,6-metil-4didodecil-fenol; tris(2-metil-4-hidroxi-5-t-butilfenil)butano; 3,5-di-t-butil-4-hidroxi-hidrocinaurato; octadecil-3,5-di-t-butil-4-hidroxi-hidrocinaurato; tetraquis{metileno(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-hidrocinaurato)}metano; 1,2-bis(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-hidrocinaurato)hidrazina; 1,3,5-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)-s-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)triona; 2,2'-oxamidobis-{etil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)}propionato; 1,3,5-tris(4-t-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)-s-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)triona; 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)benceno; triéster del ácido 3,5-di-t-butil-4-hidroxi-hidrocinaurato con 1,3,5-tris(2-hidroxietil)-5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)triona; bis(3,3-bis(4-hidroxi-3-t-butilfenil)ácido butanoico)glicoléster; tetraquis{metileno(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-hidrocinaurato)}metano; 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)benceno; y alquil C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> ramificado éster del ácido 3,5-di-t-butil-4-hidroxi-hidrocinaurato.

4. Un método para reducir la susceptibilidad de un lubricante a la oxidación que comprende añadir a dicho lubricante una mezcla de antioxidantes, donde dicha mezcla se prepara mediante la condensación parcial de una difenilamina alquilada seleccionada el grupo que consiste en difenilamina mono-, di- y tri- nonilada y difenilamina butilada octilada con un aldehído o cetona, en presencia de un catalizador ácido para producir al menos un acridano de la fórmula general:



45 donde:

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, butilo, octilo y nonilo, con la condición de que al menos uno de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> no sea hidrógeno y R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> e hidrógeno;

5 donde, al finalizar dicha condensación, la definilamina alquilada residual no se separa del producto de acridano.

5. El método de la reivindicación 4, donde la difenilamina alquilada se condensa con una cetona.

6. El método de la reivindicación 5, donde la cetona es acetona.

10 7. El método de las reivindicaciones 4-6, donde la composición comprende además al menos un antioxidante además del proporcionado por la mezcla, que se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en antioxidantes de amina, antioxidantes de fenol impedido y mezclas de los mismos, y especialmente se selecciona entre el grupo que consiste en 2,4-dimetil-6-octilfenol; 2,6-di-t-butil-4-metil-fenol; 2,6-di-t-butil-4-etil-fenol; 2,6-di-t-butil-4-n-butyl-fenol; 2,2'-metilenbis(4-metil-6-t-butyl-fenol); 2,2'-metilenbis(4-etil-6-t-butyl-fenol); 2,4-dimetil-6-t-butyl-fenol; 4-hidroximetil-2,6-di-t-butyl-fenol; n-octadecil-beta(3,5-di-t-butyl-4-hidroxifenil)propionato; 2,6-dioctadecil-4-metil-fenol; 2,4,6-trimetil-fenol; 2,4,6-triisopropil-fenol; 2,4,6-tri-t-butyl-fenol; 2-t-butyl-4,6-dimetil-fenol; 2,6-metil-4-didodecil-fenol; tris(2-metil-4-hidroxi-5-t-butylfenil)butano; 3,5-di-t-butyl-4-hidroxi-hidrocinaurato; octadecil-3,5-di-t-butyl-4-hidroxi-hidrocinaurato; tetraquis{metilen(3,5-di-t-butyl-4-hidroxi-hidrocinaurato)}metano; 1,2-bis(3,5-di-t-butyl-4-hidroxi-hidrocinaurato)hidrazina; 1,3,5-tris(3,5-di-t-butyl-4-hidroxi-bencil)-s-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)triona; 2,2'-oxamido-bis-{etil-3-(3,5-di-t-butyl-4-hidroxi-fenil)}propionato; 1,3,5-tris(4-t-butyl-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)-s-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)triona; 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-t-butyl-4-hidroxi-bencil)benceno; triéster del ácido 3,5-di-t-butyl-4-hidroxi-hidrocinaurato con 1,3,5-tris(2-hidroxietil)-5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-triona; bis(3,3-bis(4-hidroxi-3-t-butylfenil)ácido butanoico)glicoléster; tetrakis{metilen(3,5-di-t-butyl-4-hidroxi-hidrocinaurato)}metano; 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-t-butyl-4-hidroxi-bencil)benceno; y alquil C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> ramificado éster del ácido 3,5-di-t-butyl-4-hidroxi-hidrocinaurato.

# REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

*Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de la patente europea. A pesar del cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad en este sentido.*

5

## Documentos de patentes citados en la descripción

- |                                                   |                              |
|---------------------------------------------------|------------------------------|
| • US 1906935 A [0002] [0031]                      | • US 2660605 A [0010]        |
| • US 1975167 A [0002] [0005] [0031]               | • US 2663734 A [0011]        |
| • US 2002642 A [0002] [0005] [0031]               | • US 2666792 A [0012]        |
| • US 2562802 A [0002] [0003] [0007] [0031] [0032] | • US 5268394 A [0013] [0026] |
| • US 2202934 A [0006]                             | • US 3452056 A [0029]        |
| • US 2650252 A [0008]                             | • US 3505225 A [0029]        |
| • US 2657236 A [0009]                             |                              |

10

## Literatura diferente de patentes citadas en la descripción

- TRITSCHLER, W. et al. *Chem. Ber.*, 1984, vol. 117, 2703-2713 [0014]