

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 610 602**

51 Int. Cl.:

**C01G 39/06** (2006.01)

**C10M 173/02** (2006.01)

**C10M 169/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.05.2007 PCT/US2007/068135**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.11.2007 WO07131104**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.05.2007 E 07761820 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.10.2016 EP 2021286**

54 Título: **Aditivo antioxidante para composiciones lubricantes, que comprende compuestos de organotungstato, diarilamina y organomolibdeno**

30 Prioridad:

**05.05.2006 US 746516 P**

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

**28.04.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TYNIK, ROBERT JOHN;  
DONNELLY, STEVEN G. y  
AGUILAR, GASTON A.**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 610 602 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

Aditivo antioxidante para composiciones lubricantes, que comprende compuestos de organotungstato, diarilamina y organomolibdeno

## ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a composiciones lubricantes para conferir propiedades antioxidantes mejoradas. En particular, la invención se refiere a novedosas composiciones antioxidantes que contienen antioxidante(s) de diarilamina, compuesto(s) de tungstato de organoamonio y compuesto(s) de organomolibdeno que proporcionan actividad antioxidante significativamente mayor que los componentes individuales o cualquier combinación de dos componentes cuando se usa en lubricantes.

Los aceites de motor funcionan bajo condiciones oxidantes extremas. La rotura oxidativa del aceite de motor crea lodo y depósitos, deteriora las características de viscosidad del aceite y produce cuerpos ácidos que corroen las partes del motor. Para combatir los efectos de la oxidación, los aceites de motor se formulan con una matriz de antioxidantes que incluyen fenoles impedidos, aminas aromáticas, ditiofosfatos de cinc (ZDDP), hidrocarburos sulfurizados, ditiocarbamatos metálicos y sin cenizas, y compuestos de organomolibdeno. Antioxidantes particularmente eficaces son difenilaminas alquiladas (ADPAs) y ZDDPs. En combinación, estos dos compuestos proporcionan la mayoría de la capacidad antioxidante en aceites de motor en la práctica actual. Sin embargo, el uso de ZDDP en aceites de motor está disminuyendo debido al efecto de envenenamiento del fósforo sobre el catalizador en el tratamiento posterior de los gases de escape. Además, los niveles de azufre y de metal en aceites de motor también están en decadencia debido al efecto de los tratamientos posteriores de los gases de escape de la ceniza sulfatada. Así, existe la necesidad de química antioxidante eficaz que pueda reducir o eliminar la necesidad de antioxidantes que contienen fósforo y azufre mientras que mantiene el contenido de metal más bajo posible.

Se ha desvelado que los compuestos de organomolibdeno son reductores de la fricción antidesgaste eficaces y sinergistas para los antioxidantes de diarilamina secundaria y que los tungstatos de organoamonio son aditivos antidesgaste eficaces. Además, los presentes solicitantes han descubierto, como se expone en la solicitud en tramitación junto con la presente N.º de serie 11.743409 presentada el 2 de mayo de 2007, que los compuestos de tungstato de organoamonio son sinergistas eficaces para los antioxidantes de diarilamina secundaria.

En la solicitud de patente de EE.UU. 2004/0214731 A1, Tynik desvela que los compuestos de tungstato de organoamonio son aditivos antidesgaste eficaces que no contribuyen con fósforo o azufre a la composición lubricante.

En la solicitud en tramitación junto con la presente anteriormente mencionada, los inventores en el presente documento enseñan que, a diferencia de ZDDP, estos compuestos de tungstato de organoamonio solos no inhiben eficazmente la oxidación de composiciones lubricantes. Sin embargo, en presencia de diarilaminas secundarias, los compuestos de tungstato de organoamonio actúan sinérgicamente para proporcionar un control de la oxidación más mejorado con respecto a cualquiera de los componentes por separado.

La patente de EE.UU. N.º RE 38.929 desvela una composición de aceite lubricante que contiene de aproximadamente 100 a 450 partes por millón de molibdeno de un compuesto de molibdeno que está sustancialmente libre de azufre activo y aproximadamente 750 a 5.000 partes por millón de una diarilamina secundaria. Esta patente alega que esta combinación de componentes proporciona control de la oxidación mejorado y rendimiento modificador de la fricción al aceite lubricante.

Sin embargo, debido a los altos costes asociados a metales tales como el molibdeno y el tungsteno y el impacto que este coste tiene son los niveles de tratamiento y el coste global de los envases de aditivo, hay un interés en minimizar sus niveles en la composición lubricante mientras que se optimizan sus efectos antioxidantes y antidesgaste. Además del coste, el molibdeno presenta problemas o cuestiones con respecto a la corrosión de cojinetes de cobre/plomo, inhibición del óxido y particularmente con la prueba de herrumbre en bolas que es parte de la especificación GF-4 para aceites de motor. Todavía además, es el problema con respecto al procedimiento TEOST 33 que se propone para GF-5. Esa prueba estudia el control de depósitos a altas temperaturas y exposición a entornos de NOx. Se ha encontrado que con niveles de Mo superiores a 350 ppm, se forman altos niveles de depósitos, que dificulta formular el aceite que pasará la especificación GF-5 propuesta. Hasta ahora, sin embargo, no se han encontrado formulaciones adecuadas que puedan obtener los beneficios del molibdeno, mientras que limiten o eviten las propiedades perjudiciales descritas en el presente documento.

SUMARIO DE LA INVENCION

Se ha descubierto ahora que una combinación de (A) antioxidante(s) de diarilamina secundaria, (B) compuesto(s) de organomolibdeno y (C) compuesto(s) de tungstato de organoamonio proporciona características antioxidantes significativamente mejoradas. Estos tres componentes proporcionan propiedades antioxidantes mejoradas con respecto a la combinación de (A) antioxidante(s) de diarilamina secundaria y (B) compuesto(s) de organomolibdeno

o (A) antioxidante(s) de diarilamina secundaria y (C) compuesto(s) de tungstato de organoamonio. La presente invención no contribuye con fósforo o azufre al aceite de motor mientras que minimiza los contenidos de diarilamina secundaria, molibdeno y tungsteno. Las composiciones de aceite contienen un aditivo antioxidante de la reivindicación 1 que comprende una diarilamina secundaria (0,1 al 0,5 % en masa), 50 a 350 ppm de molibdeno y 100 a 3.000 ppm de tungsteno.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DEL DIBUJO

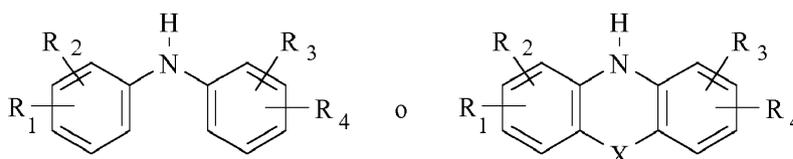
La **Figura 1** es un gráfico que muestra el contenido de metal frente al OIT para aceite base del Grupo I que contiene 0,5 por ciento en masa de diarilamina secundaria (VANLUBE® SL) en combinación con (◆) diferentes niveles de tungstato de amonio (Ejemplo 1), (■) diferentes niveles de éster de molibdato (MOLYVAN® 855) y (▲) diferentes niveles de combinaciones del Ejemplo 1 y MOLYVAN® 855.

La **Figura 2** es un gráfico que muestra el contenido de metal frente al OIT para aceite base del Grupo I que contiene 0,5 por ciento en masa de diarilamina secundaria (VANLUBE® SL) en combinación con (◆) diferentes niveles de tungstato de amonio (Ejemplo 2), (■) diferentes niveles de éster de molibdato (MOLYVAN® 855) y (▲) diferentes niveles de combinaciones del Ejemplo 2 y MOLYVAN® 855.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA

Componente (A) - Diarilamina(s) secundaria(s)

Las diarilaminas secundarias usadas en la presente invención deben ser solubles en un envase de aceite formulado o concentrado de envase:

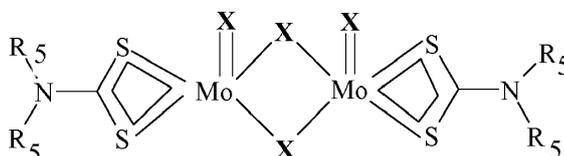


en las que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> representan cada uno independientemente hidrógeno, grupos alquilo, aralquilo, arilo y alcarilo que tienen 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono por cada grupo. Grupos preferidos son hidrógeno, 2-metilpropenilo, 2,4,4-trimetilpentenilo, estirenilo y nonilo. Una estructura cíclica puede representarse cuando X sea tanto (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, S como O y n sea 0 a 2. Ejemplos de estos compuestos cíclicos son carbazoles, acridinas, azepinas, fenoxazinas y fenotiazinas.

(B) Compuesto(s) de organomolibdeno

Los compuestos de organomolibdeno usados en la presente invención son un compuesto de molibdeno soluble en aceite seleccionado de dialquilditiocarbamatos, carboxilatos, molibdatos de amonio y ésteres de molibdato, y mezclas de los mismos. Se prefieren los ésteres de molibdato, particularmente los ésteres de molibdato preparados por los métodos desvelados en los documentos US 4.889.647 y US 6.806.241 B2. Un ejemplo comercial es el aditivo MOLYVAN® 855, que se fabrica por R. T. Vanderbilt Company, Inc.

Los compuestos de organomolibdeno de la invención también pueden ser un dialquilditiocarbamato de molibdeno, que a su vez puede ser un complejo centrado dinuclear de la siguiente fórmula:



en la que R<sub>5</sub> está seleccionado independientemente de grupos organo que pueden ser iguales o diferentes y X es tanto oxígeno como azufre. Preferentemente, los grupos organo son grupos hidrocarbilo tales como alquilo, alquenilo, arilo y arilo sustituido, y los átomos de carbono preferentemente oscilarán de 1 a 30, y lo más preferentemente de 4 a 20. Las preparaciones de estos compuestos son muy conocidas en la bibliografía y las patentes de EE.UU. 3.356.702 y 4.098.705. Ejemplos comerciales incluyen MOLYVAN® 807, MOLYVAN® 822 y MOLYVAN® 2000, que se fabrican por R. T. Vanderbilt Company Inc., SAKURA-LUBE® 165 y SAKURA-LUBE® 515, que se fabrican por ADEKA CORPORATION y Naugalube® MolyFM que se fabrica por Chemtura Corporation.

Los dialquilditiocarbamatos de molibdeno trinucleares también se conocen en la técnica, como se enseña por la patente de EE.UU. 5.888.945 y 6.010.987. Los compuestos de molibdeno trinucleares son preferentemente aquellos que tienen las fórmulas Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(dtc)<sub>4</sub> y Mo<sub>3</sub>S<sub>7</sub>(dtc)<sub>4</sub> y mezclas de los mismos en las que dtc representa ligandos de diorganoditiocarbamato independientemente seleccionados que contienen grupos organo independientemente seleccionados y en los que los ligandos tienen un número suficiente de átomos de carbono entre todos los grupos

organo de los ligandos del compuesto que están presentes para convertir el compuesto en soluble o dispersable en el aceite lubricante.

Los carboxilatos de molibdeno se describen en la patente de EE.UU. RE 38.929 y la patente de EE.UU. 6.174.842. Los carboxilatos de molibdeno pueden derivarse de cualquier ácido carboxílico soluble en aceite. Ácidos carboxílicos típicos incluyen ácido naftenico, ácido 2-etilhexanoico y ácido linolénico. Fuentes comerciales de carboxilatos producidas a partir de estos ácidos particulares son MOLYBDENUM NAP-ALL, MOLYBDENUM HEX-CEM y MOLYBDENUM LIN-ALL, respectivamente. El fabricante de estos productos es OMG OM Group.

Los molibdatos de amonio se preparan por la reacción ácido/base de la fuente de ácido molibdeno, tal como trióxido de molibdeno, ácido molíbdico y molibdato de amonio, y tiomolibdatos de amonio, con aminas solubles en aceite y opcionalmente en presencia de fuentes de azufre tales como azufre, sulfuros inorgánicos y polisulfuros, y disulfuro de carbono, por nombrar algunos. Los compuestos amínicos preferidos son dispersantes de poliamina que se usan comúnmente en composiciones de aceite de motor. Ejemplos de tales dispersantes son succinimidas y tipo Mannich. Referencias a estas preparaciones son las patentes de EE.UU. 4.259.194, 4.259.195, 4.265.773, 4.265.843, 4.727.387, 4.283.295 y 4.285.822.

(C) Compuesto(s) de tungstato de organoamonio

Para la presente invención, los tungstatos de organoamonio se preparan a partir de la reacción de formas ácidas de oxotungsteno y organocompuestos que contienen nitrógeno básico o aminas. Posibles fuentes de tungsteno se enumeran, pero no se limitan a, aquellas en la Tabla 1. De estas fuentes, el ácido túngstico, tungstato de amonio, paratungstato de amonio y metatungstato de amonio reaccionan directamente con las aminas. El trióxido de tungsteno es el anhídrido básico que principalmente va a hidrolizarse para producir el ácido túngstico. El método preferido de hidrólisis de trióxido de tungsteno se describe por Tynik, solicitud de patente de EE.UU. 2004/0214731 A1. En este método, el trióxido de tungsteno se hidroliza con 2 equivalentes cáusticos para producir tungstato de metal hidratado que entonces se acidifica con 2 equivalentes de ácido para formar el ácido túngstico. Alternativamente, el ácido túngstico puede producirse directamente a partir de la acidificación de tungstatos de metal comercialmente disponibles tales como tungstato de sodio dihidratado y tungstato de calcio.

Los polioxotungstatos,  $[W_xY_y(OH)_z]^{n-}$ , se forman cuando se usan menos de 2 equivalentes de ácido para neutralizar tungstatos de metal, y también se usan para dar tungstatos de organoamonio.

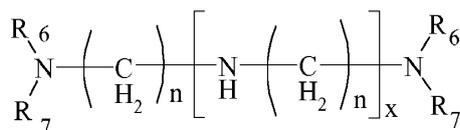
Tabla 1: Fuentes de tungsteno

Nombre químico	Fórmula química
trióxido de tungsteno	WO <sub>3</sub>
ácido túngstico	H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> o WO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O
tungstato de amonio	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>
tungstato de sodio dihidratado	(Na) <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2 H <sub>2</sub> O
tungstato de calcio	CaWO <sub>4</sub>
paratungstato de amonio	(NH <sub>4</sub> ) <sub>10</sub> (HW <sub>12</sub> O <sub>42</sub> )·4H <sub>2</sub> O
metatungstato de amonio	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (HW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> )·xH <sub>2</sub> O en la que x normalmente 3 o 4.

Para la presente invención, las aminas reactantes usadas en la formación de tungstatos de organoamonio se definirán como los compuestos que contienen nitrógeno básico que pueden medirse por ASTM D 2896, Método de prueba estándar para el índice de basicidad de productos de petróleo por valoración potenciométrica con ácido perclórico. Se espera que la mayoría de los compuestos de amina experimenten una reacción ácido/base con las fuentes de tungsteno descritas anteriormente. El requisito primario de la amina es preparar productos de tungstato solubles en aceite. Se prefieren alquil-mono-aminas, por ejemplo como se enseña por la solicitud de patente de EE.UU. 2004/0214731 A1, y dispersantes de poliamina, que son componentes esenciales usados en los aceites de motor.

Las alquil-mono-aminas consisten en la fórmula R<sub>5</sub>R<sub>6</sub>NH en la que R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son idénticos o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, que contiene 8 a 40 átomos de carbono, o grupos alcoxi que contienen 1 a 12 átomos de carbono. La más preferida es la di-(alquil C<sub>11</sub>-C<sub>14</sub> ramificado y lineal)-amina, también conocida como 'di-tridecilaamina', disponible de BASF Corporation, y la di-n-octilaamina

Los dispersantes de poliamina se basan en compuestos de polialquenilamina:



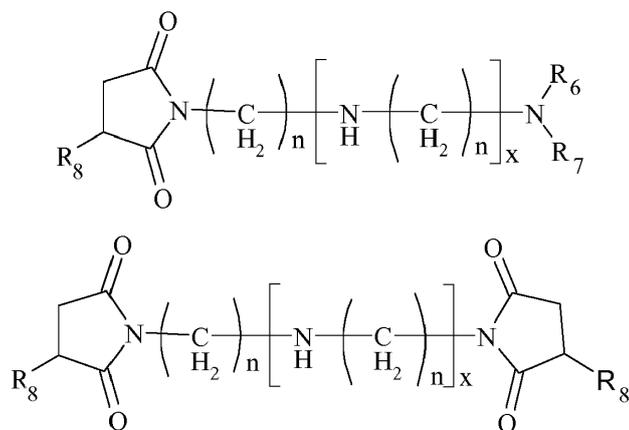
en la que R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub> son independientemente hidrógeno, grupos alquilo lineales y ramificados que contienen 1 a 25 átomos de carbono, grupos alcoxi que contienen 1 a 12 átomos de carbono, grupos alquileo que contienen 2 a 6 átomos de carbono, y grupos hidroxilo o aminoalquileo que contienen 2 a 12 átomos de carbono, x es 2 a 6, preferentemente 2 a 4, y n es 0 a 10, preferentemente 2 a 6. Particularmente, los preferidos son trietilentetramina, tetraetilenpentamina, y mezclas de las mismas, en la que R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> son ambos hidrógeno, x es 2 a 3, y n es 2.

Los dispersantes de poliamina se preparan mediante la reacción de compuestos de polialquenilamina con ácidos carboxílicos (ROOH) o derivados reactivos de los mismos; haluros de alquilo o alquenido (R-X) y ácido succínico sustituido con alquilo o alquenido para formar respectivamente amidas de ácido carboxílico, polialquenilaminas sustituidas con hidrocarbilo y succinimidias:

Amidas de ácido carboxílico típicas son aquellas desveladas en la patente de EE.UU. 3.405.064. Los productos son tanto amidas de ácido monocarboxílico como se muestra anteriormente como amidas de ácido policarboxílico, en las que más de una de las aminas primarias y secundarias (-NH y NH<sub>2</sub>) se transforman en amidas de ácido carboxílico. Los grupos R<sub>9</sub> en el ácido carboxílico tienen 12 a 250 átomos de carbono alifático. Grupos R<sub>9</sub> preferidos contienen 12 a 20 átomos de carbono y conteniendo las cadenas de poliisobutenilo 72 a 128 átomos de carbono.

Compuestos de polialquenilamina sustituidos con hidrocarbilo típicos se desvelan en la patente de EE.UU. 3.574.576. Los productos son mono o polisustituidos. Los grupos hidrocarbilo, R<sub>10</sub>, tienen preferentemente 20 a 200 átomos de carbono. Haluros particularmente preferidos usados en la formación de los compuestos de hidrocarbilo-polialquenilamina son cloruros de poliisobutenilo que contienen 70 a 200 átomos de carbono.

Los dispersantes de poliamina preferidos de la presente invención son las succinimidias que son tanto mono- como bis-sustituidas y los preferidos son las succinimidias mono-sustituidas:



en las que R<sub>8</sub> es 8 a 400 átomos de carbono y preferentemente 50 a 200 átomos de carbono. Particularmente se prefieren dispersantes de succinimida que se derivan de poliisobutenilo que tienen un peso molecular que oscila de 800-2.500 gramos por mol y polietilenaminas tales como trietilentetramina, tetraetilenpentamina, y mezclas de las mismas. Un ejemplo comercial específico de dispersante de succinimida mono-sustituida es Chevron ORONITE® OLOA 371 y OLOA 11.000, versión concentrada de OLOA 371. Un ejemplo específico de dispersante de succinimida bis-sustituida es HiTEC® 644 suministrado por Afton Chemical Company.

Otro tipo de dispersante es los mejoradores del índice de viscosidad (VI) injertados con poliamina. Está disponible una plétora de patentes que enseñan la preparación de estos compuestos. Una muestra de estas patentes son las patentes de EE.UU.: 4.089.794; 4.171.273; 4.670.173; 4.517.104; 4.632.769; y 5.512.192. La preparación típica implica pre-injertar copolímeros de olefina con materiales de ácido carboxílico etilénicamente insaturados para producir un mejorador de VI acilado. Los grupos acilo se hacen reaccionar entonces con poliaminas para formar amidas y succinimidias de ácido carboxílico.

Otra clase de dispersantes de poliamina es las composiciones de bases de Mannich. Bases de Mannich típicas que pueden usarse en la presente invención se desvelan en las patentes de EE.UU. 3.368.972, 3.539.663, 3.649.229 y 4.157.309. Las bases de Mannich normalmente se preparan a partir de alquilfenol que tiene grupos alquilo de 9 a 200 átomos de carbono, aldehídos, tales como formaldehído y compuestos de polialquenilamina, tales como trietilentetramina, tetraetilenpentamina, y mezclas de las mismas.

Para los tungstos dispersantes, un método de preparación implica la reacción de dos fases de disolución acuosa de ácido tungstico con dispersante, un dispersante de poliamina preferentemente diluido en aceite. Después del tiempo de reacción apropiado, se elimina el agua por destilación a vacío. La relación estequiométrica preferida de ácido tungstico con respecto a nitrógeno amínico es 0,1 a 1,0, preferentemente 0,5 a 1,0, y lo más preferentemente 0,8 a 1,0. El segundo método de preparación es novedoso e implica tres fases, que son dispersante de poliamina, agua y ácido de tungsteno sólido,  $WO_3 \cdot H_2O$ . Después del tiempo de reacción apropiado, el agua se elimina por destilación a vacío. La relación estequiométrica preferida de ácido tungstico con respecto a nitrógeno amínico es 0,1 a 1,5, preferentemente 0,5 a 1,0, y lo más preferentemente 0,8 a 1,0.

La combinación de la diarilamina secundaria, compuesto de organomolibdeno y tungstato es particularmente útil en potenciar las propiedades antioxidantes cuando se añade a composiciones lubricantes en cantidades del 0,1 al 5,0 por ciento en masa y lo más preferentemente del 1,0 al 2,0 por ciento en masa. Las composiciones de aceite contienen aproximadamente del 0,1 al 0,5 por ciento en masa de diarilamina secundaria, 50 a 350 ppm de molibdeno y 100 a 3000 ppm de tungsteno (preferentemente aproximadamente 500 a 1500 ppm de tungsteno).

El componente de aceite de la presente invención está presente en una cantidad importante, es decir, al menos el 50 % en masa de la composición lubricante global, y puede ser uno o combinación de cualquier aceite mineral o sintético de viscosidad lubricante usado como disoluciones madre de base de lubricante. Los aceites minerales pueden ser parafínicos o nafténicos. Los aceites parafínicos pueden ser del Grupo I aceites base refinados con disolvente, Grupo II aceites base hidrocrackeados y Grupo III aceites base hidrocrackeados de índice de viscosidad alto. Los aceites sintéticos pueden consistir en el Grupo IV tipo polialfaolefina (PAO) y Grupo V aceites sintéticos, que incluyen diésteres, poliolésteres, polialquilenglicoles, alquilbencenos, ésteres orgánicos de ácidos fosfóricos y polisiloxanos.

Además de la diarilamina secundaria y el tungstato de organoamonio, la composición lubricante también puede incluir antioxidantes adicionales fenoles impedidos, aminas aromáticas, ditioposfosatos de cinc (ZDDP), hidrocarburos sulfurizados, ditiocarbamatos metálicos y sin cenizas, dispersantes adicionales, detergentes, aditivos antidesgaste adicionales que incluyen ZDDP, modificadores de la fricción, modificadores de viscosidad, depresores del punto de vertido, aditivos antiespumantes y desemulsionantes.

Para ilustrar diversas composiciones de tungstato de organoamonio de la invención, se proporcionan los siguientes métodos de preparación como ejemplos ilustrativos. Los siguientes ejemplos se proporcionan para fines ilustrativos solo y no van a imponer ninguna limitación al alcance de la invención donde tal alcance se explica solo en las reivindicaciones.

### **Ejemplo 1**

#### **Preparación de tungstato de amonio a partir del dispersante de poliamina mono-succinimida de PIB (poliisobutileno)**

Se disuelve tungstato de sodio dihidratado (33,0 g) en 75,0 g de agua y entonces se acidifica lentamente con 35,3 g de una disolución al 28 % de ácido sulfúrico. Se calienta una disolución de 105,8 g de un dispersantes de mono-succinimida (OLOA<sup>®</sup> 371; 46,7 % de activo en aceite de proceso; TBN = 53,0) y 65,0 g de aceite de proceso a 50 °C y se carga en conjunto a la disolución de tungsteno amarilla clara turbia con agitación vigorosa, junto con 4 gotas de Antifoam B<sup>®</sup>. La mezcla de reacción se calienta entonces a reflujo hasta que aproximadamente el 75 % del agua se separa por destilación. Entonces se aplica lentamente vacío y la temperatura aumenta a 125-130 °C y se mantiene durante 30 minutos. Entonces, la mezcla de reacción se filtra caliente a través de tierra de diatomeas dando un aceite ámbar oscuro viscoso claro. Se determinó que el contenido de tungsteno era del 9,67 por ciento en masa.

### **Ejemplo 2**

#### **Preparación de tungstato de di-(alquil C<sub>11</sub>-C<sub>14</sub> ramificado y lineal)amonio**

Se disuelve tungstato de sodio dihidratado (132,0 g) en 250,0 g de agua y entonces se acidifica lentamente con 138,7 g de una disolución al 26,8 % de ácido sulfúrico. Entonces se carga una disolución de di-(alquil C<sub>11</sub>-C<sub>14</sub> ramificado y lineal)amina (97,7%; 157,9 g) en 150 g de heptanos en conjunto a la disolución de tungsteno amarilla clara turbia con agitación vigorosa. Entonces, la mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 30 minutos, después de lo cual la fase acuosa se separa y la fase orgánica se transfiere a un evaporador rotatorio con lo que se elimina el disolvente. Los sólidos residuales se eliminan mediante filtración. El producto se obtiene entonces como un aceite viscoso amarillo claro. Se determinó que el contenido de tungsteno era del 29,5 por ciento en masa.

### **Ejemplo 3**

#### **Preparación de tungstato de amonio a partir del dispersante de poliamina mono-succinimida de PIB**

A una disolución de 46,9 g de dispersante (OLOA<sup>®</sup> 11000; 71,2 % de activo en aceite de proceso; TBN = 76,3) y 64,5 g de aceite de proceso se cargan 16,0 g de ácido tungstico y 16,0 de agua. La disolución con agitación se calienta entonces a 100 °C durante 10 minutos y entonces se calienta lentamente a 160 °C durante 1 hora mientras

que se recoge el destilado. Cuando la destilación cesa, se aplica vacío al sistema y la reacción continúa a 160 °C con agitación hasta que la mezcla de reacción sea marrón. Entonces se filtra caliente a través de tierra de diatomeas. Se determinó que el contenido de tungsteno era del 5,31 %.

#### **Ejemplo 4**

##### **5 Preparación de tungstato de amonio a partir del dispersante de poliamina mono-succinimida de PIB**

A una disolución de 50,2 g de dispersante (60 % de activo en aceite de proceso;  $PIB_{MW} = 2100$ ; TBN = 87,8) y 50,1 g de aceite de proceso se cargan 7,6 g de ácido tungstico y 7,6 g de agua. La suspensión con agitación se calienta entonces a 120 °C y empieza la destilación de agua. La temperatura aumenta entonces lentamente a 160 °C y la reacción empieza a virar a verde a medida que continúa la destilación. Cuando la destilación cesa, se aplica vacío al sistema y la reacción continúa a 160 °C con agitación hasta que la mezcla de reacción sea marrón. Entonces se filtra caliente a través de tierra de diatomeas. Se determinó que el contenido de tungsteno era del 2,6 por ciento en masa.

#### **Ejemplo 5**

##### **15 Preparación de tungstato de amonio a partir del dispersante de poliamina mono-succinimida de PIB**

A una disolución de 46,5 g de un dispersante de mono-succinimida (60 % de activo en aceite de proceso;  $PIB_{MW} = 2100$ ; TBN = 44,30) y 46,5 g de aceite de proceso se cargan 9,0 g de ácido tungstico y 10,6 g de agua. La suspensión con agitación se calienta entonces lentamente a 160 °C con reflujo. A 160 °C se recoge destilado provocando un cambio de color a verde oliva. Cuando la destilación cesa, se aplica vacío al sistema y la reacción continúa a 160 °C con agitación hasta que la mezcla de reacción sea marrón. Entonces se filtra caliente a través de tierra de diatomeas. Se determinó que el contenido de tungsteno era del 4,4 por ciento en masa.

#### **Ejemplo 6**

##### **20 Preparación de tungstato de amonio a partir del dispersante de poliamina mono-succinimida de PIB**

A una disolución de 49,8 g de un dispersante de mono-succinimida (60 % de activo en aceite de proceso;  $PIB_{MW} = 1000$ ; TBN = 33,52) y 49,9 g de aceite de proceso se cargan 19,6 g de ácido tungstico y 15,1 g de agua. La suspensión con agitación se calienta entonces lentamente a 160 °C y el destilado recogido como mezcla vira a verde oscuro. Cuando la destilación cesa, se aplica vacío al sistema y la reacción continúa a 160 °C con agitación hasta que la mezcla de reacción sea marrón. Entonces se filtra caliente a través de tierra de diatomeas. Se determinó que el contenido de tungsteno era del 8,72 por ciento en masa.

#### **Ejemplo 7**

##### **30 Preparación de tungstato de amonio a partir del dispersante de poliamina mono-succinimida de PIB**

A una disolución de 67,42 g de un dispersante de bis-succinimida (aproximadamente 75 % de activo en aceite de proceso; TBN = 47,20) y 16,8 g de aceite de proceso se cargan 14,24 g de ácido tungstico y 9,35 g de agua. La suspensión con agitación se calienta entonces a 99-101 °C durante 1,5 horas. Se calienta entonces lentamente a 160 °C durante 2,5 horas y se mantiene a 160 °C durante 1,5 horas mientras que se recoge el destilado y la mezcla vira a verde. Cuando la destilación cesa, se aplica vacío al sistema y la reacción continúa a 160 °C con agitación hasta que la mezcla de reacción sea marrón. Entonces se filtra caliente a través de tierra de diatomeas. Se determinó que el contenido de tungsteno era del 4,52 por ciento en masa.

#### **Ejemplo 8**

##### **40 Preparación de tungstato de amonio a partir del dispersante de poliamina bis-succinimida de PIB**

A una disolución de 50,5 g de un dispersante de mono-succinimida (60 % de activo en aceite de proceso;  $PIB_{MW} = 2100$ ; TBN = 44,30) y 50,5 g de aceite de proceso se cargan 5,01 g de ácido tungstico y 4,22 g de agua. La suspensión con agitación se calienta entonces lentamente a 160 °C, momento en el que el destilado recogido como mezcla vira a verde oscuro. Cuando la destilación cesa, se aplica vacío al sistema y la reacción continúa a 160 °C con agitación hasta que la mezcla de reacción sea marrón. Entonces se filtra caliente a través de tierra de diatomeas. Se determinó que el contenido de tungsteno era del 1,9 por ciento en masa.

45 Para ilustrar diversas composiciones fluidas funcionales, específicamente composiciones lubricantes, que comprenden las composiciones de la presente invención, se proporcionan los siguientes ejemplos ilustrativos. Los siguientes ejemplos se proporcionan para fines ilustrativos solo y no van a imponer ninguna limitación al alcance de la invención donde tal alcance se explica solo en las reivindicaciones.

#### **Prueba de estabilidad a la oxidación**

50 Se midió la estabilidad a la oxidación por calorimetría diferencial de barrido presurizada (PDSC) como se describe por ASTM D 6186. La PDSC mide la estabilidad a la oxidación detectando la liberación exotérmica de calor cuando

la capacidad antioxidante de una composición lubricante se agota y el aceite base entra en la reacción en cadena oxidativa conocida como auto-oxidación. El tiempo desde el inicio del experimento hasta la auto-oxidación se conoce como el tiempo de inducción de la oxidación (OIT). Así, OIT más largos indican mayor estabilidad a la oxidación y capacidad antioxidante.

5 **Ejemplo 9**

Se mezclaron VANLUBE SL, una diarilamina secundaria octilada / estirenada suministrada por R. T. Vanderbilt Company Inc., MOLYVAN 855, un éster de molibdato fabricado por R.T. Vanderbilt Company Inc. y el tungstato de amonio del Ejemplo 1 con aceite base del Grupo I Unocal 90 como se muestra en la Tabla 2. Los OITs de los aceites se midieron por PDSC a 180 °C. Los Ejemplos 1 a 5 demuestran la sinergia de dos componentes esperada que es conocida para las diarilaminas secundarias y los compuestos de organomolibdeno y los Ejemplos 9 a 12 demuestran la sinergia de dos componentes esperada de diarilaminas secundarias y los tungstatos de amonio. Sin embargo, la Figura 1 también muestra un punto de nivelación a mayores contenidos de molibdeno y de tungsteno a los que ya no se observa un aumento significativo de la estabilidad a la oxidación. Inesperadamente, se observa una sinergia más potente cuando la diarilamina secundaria se combina con tanto el éster de molibdato como el tungstato de amonio a contenidos de metal intermedios, produciendo así composiciones lubricantes con estabilidad a la oxidación significativamente más alta mientras que se mantienen los contenidos de molibdeno y de tungsteno a niveles relativamente bajos.

**Tabla 2** (datos en porcentaje en masa, a menos que se indique lo contrario)

Componentes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Aceite base	99,9	99,5	99,55	99,1	99,4	99,3	99,05	98,6	99,0	98,0	98,5	96,5	98,4	98,3	98,05	96,05
Vanlube® SL	0,1	0,5			0,5	0,5	0,5	0,5			0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Tungstato, Ejemplo 1									1,0	3,0	1,0	3,0	1,0	1,0	1,0	3,0
Molyvan® 855			0,45	0,9	0,1	0,2	0,45	0,9					0,1	0,2	0,45	0,45
Contenido de Mo, ppm	0	0	350	700	77	254	350	700	0	0	0	0	77	154	350	350
Contenido de W, ppm	0	0	0	0	0	0	0	0	967	2901	967	2901	967	967	967	2901
OIT, minutos	8,2	15,8	38,5	43,1	82,6	73,7	78,2	76,6	3,8	3,8	65,7	84,2	86,2	81,3	96,9	89,4

20 **Ejemplo 10**

Se mezclaron VANLUBE SL, una diarilamina secundaria octilada / estirenada suministrada por R. T. Vanderbilt Company Inc., el tungstato de amonio del Ejemplo 1 y diferentes tipos de compuestos de organomolibdeno con aceite base del Grupo I Unocal 90 como se muestra en la Tabla 3. Los OITs de los aceites se midieron por PDSC a 180 °C. Los experimentos 17-18 son análogos al experimento 15 en el que diarilamina secundaria, tungstato de amonio y éster de molibdato, y muestran que estos otros compuestos de organomolibdeno son igual de eficaces que el éster de molibdato en aumentar los OITs de la composición lubricante que contiene diarilamina secundaria y tungstato de amonio.

**Tabla 2** (datos en porcentaje en masa, a menos que se indique lo contrario)

Componentes	17	18	19
Aceite base	97,86	98,15	97,64
Vanlube® SL	0,5	0,5	0,5
Tungstato, Ejemplo 1	1,0	1,0	1,0
Ditiocarbamato de molibdeno trinuclear (MoDTC) <sup>1</sup>	0,64		
MoDTC dinuclear <sup>2</sup>		0,35	
MoDTC <sup>3</sup>			0,86
Contenido de Mo, ppm	350	350	350

ES 2 610 602 T3

Componentes	17	18	19
Contenido de W, ppm	967	967	967
OIT, minutos	95,4	100,1	92,6
<sup>1</sup> MoDTC trinuclear es Infineum C9455B, que se fabrica por INFINEUM. <sup>2</sup> MoDTC es SAKURA-LUBE® 515, que se fabrica por ADEKA CORPORATION <sup>3</sup> MoDTC es Naugalube® MolyFM que se fabrica por Chemtura Corporation.			

**Ejemplo 11**

5 Se mezclaron VANLUBE SL, una diarilamina secundaria octilada / estirena suministrada por R. T. Vanderbilt Company Inc., el alquiltungstato de amonio del Ejemplo 2 y MOLYVAN 855, un éster de molibdato fabricado por R.T. Vanderbilt Company Inc., con aceite base del Grupo I Unocal 90 como se muestra en la Tabla 3. Los OITs de los aceites se midieron por PDSC a 180 °C. Como se representa por la Figura 2, los datos muestran que se obtienen OIT más altos con composiciones de tres componentes con respecto a las combinaciones de dos componentes. Sin embargo, a diferencia del tungstato dispersante del Ejemplo 1, la respuesta óptima se obtiene a contenidos de molibdeno más bajos.

10

**Tabla 3** (datos en porcentaje en masa, a menos que se indique lo contrario)

Componentes	20	21	22
Aceite base	99,0	99,0	98,65
Vanlube® SL	0,5	0,5	0,5
Tungstato, Ejemplo 2	0,5	0,4	0,4
Molyvan® 855		0,1	0,45
Contenido de Mo, ppm	0	77	154
Contenido de W, ppm	1,320	967	967
OIT, minutos	35,9	99,8	84,4

REIVINDICACIONES

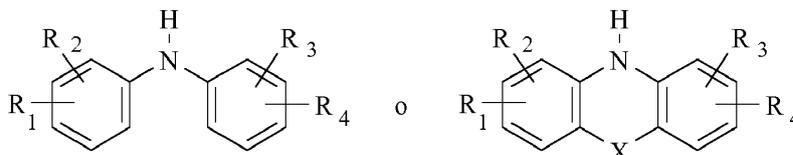
1. Una composición de aceite lubricante que comprende una porción principal de un aceite base lubricante y un aditivo antioxidante que comprende:

una diarilamina secundaria presente al 0,1-0,5 % en masa en la composición de aceite,

5 un compuesto de organomolibdeno elegido como uno o más en combinación de dialquilditiocarbamato de molibdeno, carboxilato de molibdeno, molibdato de amonio y éster de molibdato presentes en la composición de aceite en una cantidad suficiente para proporcionar 50 a 350 ppm de molibdeno, y

un compuesto de tungstato de organoamonio presente en la composición de aceite en una cantidad suficiente para proporcionar 100 a 3000 ppm de tungsteno.

10 2. La composición lubricante de la reivindicación 1, en la que la diarilamina secundaria es



en la que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> representan cada uno independientemente hidrógeno, grupos alquilo, aralquilo, arilo y alcarilo que tienen 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono por cada grupo, en la que X es tanto (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, S como O y n es 0 a 2, o X es dos hidrógenos unidos a sus carbonos respectivos en una estructura de difenilamina secundaria.

15 3. La composición lubricante de la reivindicación 2, en la que al menos uno de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> se elige cada uno independientemente de hidrógeno, 2-metilpropenilo, 2,4,4-trimetilpentenilo, estirenilo y nonilo.

4. La composición lubricante de la reivindicación 2, en la que la diarilamina secundaria se elige de diarilamina secundaria octilada/butilada, diarilamina secundaria p,p'-dioctilada y diarilamina secundaria octilada/estirenada.

20 5. La composición lubricante de la reivindicación 1, en la que el tungstato de organoamonio es un producto de reacción de (a) una fuente de tungsteno y (b) un organocompuesto que contiene nitrógeno básico o un compuesto de amina.

25 6. La composición lubricante de la reivindicación 5, en la que la fuente de tungsteno se elige de ácido túngstico, trióxido de tungsteno, tungstato de amonio, paratungstato de amonio, tungstato de sodio dihidratado, tungstato de calcio y metatungstato de amonio.

7. La composición lubricante de la reivindicación 5, en la que el compuesto (b) es una alquil-mono-amina.

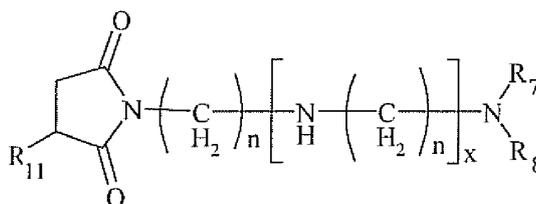
8. La composición lubricante de la reivindicación 7, en la que la alquil-mono-amina es di-(alquil C<sub>11</sub>-C<sub>14</sub> ramificado y lineal)amina o una di-n-octilamina.

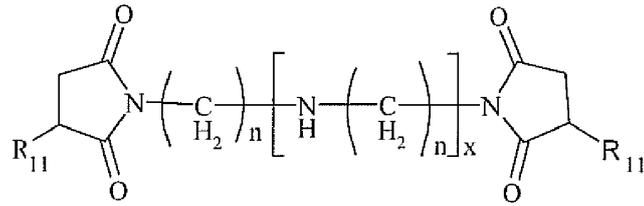
30 9. La composición lubricante de la reivindicación 5, en la que la alquil-mono-amina es di-(alquil C<sub>11</sub>-C<sub>14</sub> ramificado y lineal)amina.

10. La composición lubricante de la reivindicación 5, en la que el compuesto (b) es un dispersante de poliamina.

11. La composición lubricante de la reivindicación 10, en la que el dispersante de poliamina es una succinimida mono- o bis-sustituída.

35 12. La composición lubricante de la reivindicación 11, en la que la poliamina dispersante es una succinimida mono- o bis-sustituída de fórmula:





en las que  $R_{11}$  es 8 a 400 átomos de carbono.

13. La composición lubricante de la reivindicación 12, en la que  $R_{11}$  es 50 a 200 átomos de carbono.

5 14. La composición lubricante de la reivindicación 13, en la que la poliamina dispersante se deriva de poliisobutenilo que tiene un peso molecular que oscila de 800-2.500 gramos por mol y una polietilenamina.

FIGURA 1

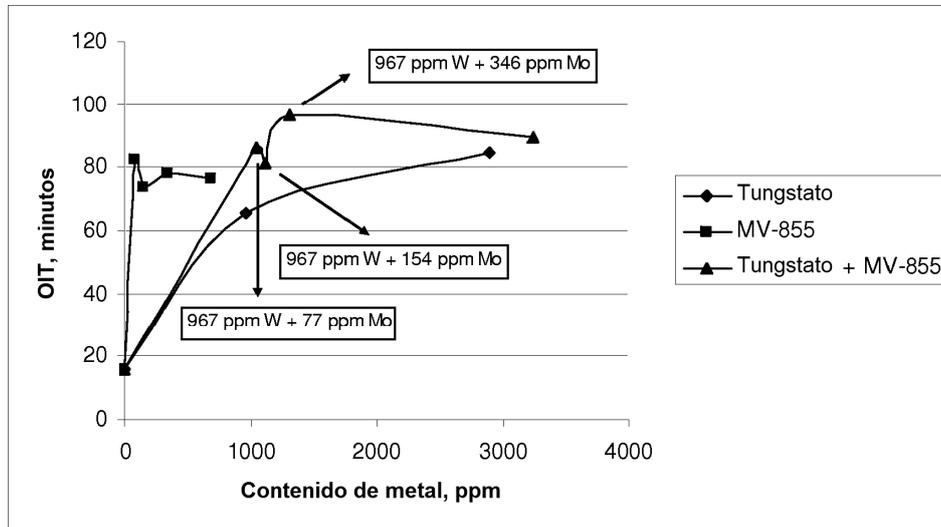


FIGURA 2

