

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 613 834**

51 Int. Cl.:

**C10M 169/04** (2006.01)

**C10M 133/42** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.10.2012 PCT/US2012/059741**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.05.2013 WO2013070376**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2012 E 12847035 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.11.2016 EP 2776543**

54 Título: **Composición de aditivo que comprende un derivado de tolitriazol**

30 Prioridad:

**11.11.2011 US 201161558617 P**

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

**26.05.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CHASE, KEVIN J. y  
WALLACK, WILLIAM T.**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 613 834 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).

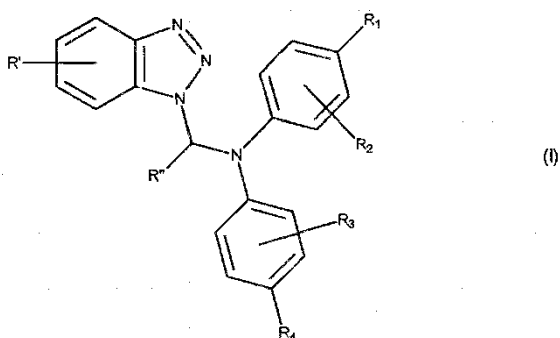
## DESCRIPCIÓN

Composición de aditivo que comprende un derivado de toliltriazol

## 5 Antecedentes de la invención

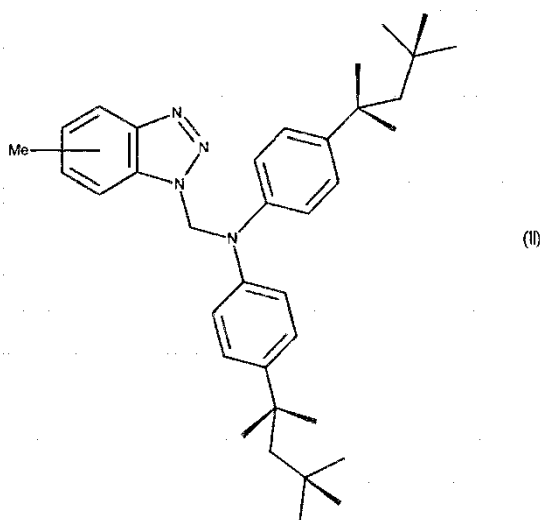
Esta invención se refiere a un componente para una composición lubricante que confiere resistencia mejorada a la oxidación y la corrosión. Específicamente, el componente 1-[di(4-octilfenil)aminometil]tolutriazol disuelto en aceite mineral al 40-60% tiene dificultada en mantener su carácter líquido con el tiempo, y tiene una corta estabilidad en  
10 almacenamiento. Esto hace difícil la manipulación cuando se preparan mezclas de aditivos lubricantes y composiciones de lubricantes.

Los compuestos de 1-[alquil(difenil)aminometil]tolutriazol o benzotriazol se preparan de un modo conocido a partir de tolutriazol o benzotriazol (o mezclas de los mismos), formaldehído y difenilamina alquilada mediante la reacción de Mannich. Estas variaciones se describen en la patente de Estados Unidos n.º 6.184.262. Los derivados de benzotriazol de fórmula I  
15



20 donde R' y R'' se seleccionan independientemente de hidrógeno o alquilo inferior, R<sub>1</sub>-R<sub>4</sub> se seleccionan independientemente de alquilo que tiene hasta 11 átomos de carbono o fenilalquilo, o mezclas de los mismos. Tolutriazol indica un compuesto de benzotriazol que está metilado en el anillo benceno en la posición 4 y/o la posición 5. Por lo tanto, el derivado se denomina "derivado de benzotriazol".

25 El componente 1-[di(4-octilfenil)aminometil]tolutriazol, (fórmula II), es un antioxidante e inhibidor de la corrosión conocido. En las patentes de Estados Unidos n.º 4.880.551 y 6.743.759 se informó de que el 1-[di(4-octilfenil)aminometil]tolutriazol actúa como un antioxidante sinérgico con metilenobis(di-nbutilditiocarbamato) y también con fenoles.



30 Los aceites lubricantes, grasas y materiales oleaginosos similares se usan en condiciones que contribuyen a su descomposición durante su funcionamiento normal. Las condiciones severas de funcionamiento a alta temperatura de los motores modernos aceleran el deterioro de los lubricantes debido a la oxidación. El deterioro oxidativo está  
35 acompañado por la formación de goma, lodo y ácidos que pueden causar la corrosión del motor, así como la descomposición química del lubricante.

Sorprendentemente, se ha descubierto que la adición de un polímero de poliacrilato durante la reacción para producir el 1-[di(4-octilfenil)aminometil]tolutriazol en un diluyente de aceite mineral ha sido decisivo en el mantenimiento del producto en solución durante un periodo prolongado, más largo que la mera adición del polímero de poliacrilato al producto después de la reacción. Este polímero de poliacrilato se añade en una cantidad entre aproximadamente el 0,1 y aproximadamente el 5%, preferiblemente de aproximadamente el 0,2 a aproximadamente el 2,0%, y mucho más preferiblemente de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 1,0% respecto al peso total de la mezcla de reacción. El propio polímero de poliacrilato es una solución que típicamente contiene entre el 25 y el 75% de polímero de poliacrilato en aceite.

## 10 Sumario de la invención

La adición de un polímero de poliacrilato durante la reacción para producir 1-[di(4-octilfenil)aminometil]tolutriazol en un diluyente de aceite mineral ha demostrado tener propiedades superiores de resistencia a cristalización en comparación con un tolutriazol sin polímero de poliacrilato añadido. Además, la adición de una solución de polímero de poliacrilato durante la reacción para producir 1-[di(4-octilfenil)aminometil]tolutriazol utilizando un diluyente de aceite mineral ha demostrado tener propiedades superiores de resistencia a cristalización en comparación con la adición de polímero de poliacrilato después de la reacción que forma el 1-[di(4-octilfenil)aminometil]tolutriazol.

Otro aspecto de la invención se refiere a composiciones lubricantes que tienen propiedades antioxidantes mejoradas y que comprenden una parte mayor de un aceite de viscosidad lubricante y una cantidad de inhibición de la oxidación de una composición antioxidante sinérgica que contiene 1-[di(4-octilfenil)aminometil]-tolutriazol que tiene polímero de poliacrilato añadido durante la reacción de formación del tolutriazol. La cantidad eficaz de la composición varía entre aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 5,0% en peso de la formulación lubricante total, más preferiblemente es de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 3,0%, y mucho más preferiblemente es de aproximadamente el 0,5 al 2%.

## Descripción detallada de la invención

El 1-[di(4-octilfenil)aminometil]tolutriazol se prepara de un modo conocido a partir de tolutriazol, formaldehído y fenilamina dioctilada mediante la reacción de Mannich. Tolutriazol indica un compuesto de benzotriazol que está metilado en el anillo benceno en la posición 4 y/o la posición 5. La reacción se ejecuta típicamente en un diluyente de aceite mineral al 50% en peso, que permanece con el producto.

La naturaleza del producto con sus cadenas alquilo ramificadas estereorregulares y anillos fenilo se presta a cristalización. Se ha sabido desde hace tiempo que las cadenas alquilo altamente ramificadas promueven la formación de cristales. Por ejemplo, el terc-butanol altamente ramificado es un sólido a temperatura ambiente con un punto de fusión de aproximadamente 25°C, pero el n-butanol relacionado tiene un punto de fusión de -90°C. Esto se debe a la ausencia de grados de libertad de movimiento que el terc-butanol altamente ramificado tiene en comparación con el n-butanol. Asimismo, el 1-[di(4-octilfenil)aminometil]tolutriazol se prepara a partir de un derivado de difenilamina que contiene cadenas alquilo en la posición 4 de los dos anillos fenilo que son altamente estereorregulares, que se obtienen de diisobutileno. Estos limitan los grados de libertad de movimiento, potenciando la cristalización.

Los polímeros de poliacrilato normalmente se usan como modificadores de la viscosidad, aditivos para bajar el punto de congelación y modificadores de cristales de cera. Estos polímeros de poliacrilato son polímeros de acrilato con cadenas alquilo cortas, medias o largas que residen en las partes éster del polímero de acrilato. Se incluyen polímeros de metilacrilato y polimetacrilatos, y oligómeros de acrilatos. Ejemplos de modificadores de la viscosidad pueden encontrarse en la patente de Estados Unidos n.º 7.838.470. Ejemplos de aditivos para bajar el punto de congelación pueden encontrarse en la patente de Estados Unidos n.º 5.368.761. Ejemplos de modificadores de cristales de cera pueden encontrarse en la patente de Estados Unidos n.º 8.222.345. Ejemplos comerciales adicionales son los polímeros de poliacrilato Viscoplex® de Evonik/RohMax®. Estos materiales son polímeros y copolímeros de acrilato mezclados con aceites minerales. Otro ejemplo es Hitec® 5714 de Afton Chemical.

## Aceites básicos

Los aceites básicos empleados como vehículos de lubricantes son aceites típicos usados en automoción y aplicaciones industriales tales como, entre otras, aceites para turbinas, aceites hidráulicos, aceites de engranaje, aceites de cárter y aceites pesados. Los aceites básicos naturales incluyen aceites minerales, aceites de petróleo, aceites parafínicos y los aceites vegetales. El aceite básico también puede seleccionarse de aceites derivados de hidrocarburo de petróleo y fuentes sintéticas. El aceite básico de hidrocarburo puede seleccionarse de aceites minerales nafténicos, aromáticos y parafínicos. Los aceites sintéticos pueden seleccionarse de, entre otros, aceites de tipo éster (tales como ésteres de silicato, ésteres de pentaeritrol y ésteres de ácido carboxílico), aceites minerales hidrogenados, siliconas, silanos, polisiloxanos, polímeros de alquileo y éteres de poliglicol.

La composición lubricante puede contener los ingredientes necesarios, incluyendo los siguientes:

1. Dispersantes boratados y/o no boratados
2. Compuestos antioxidantes adicionales
3. Modificadores de fricción
4. Aditivos de presión/antidesgaste
5. Modificadores de la viscosidad
6. Aditivos para bajar el punto de congelación
7. Detergentes
8. Agentes antiespumantes

1. Dispersantes boratados y/o no boratados

Pueden incorporarse dispersantes no boratados sin cenizas dentro de la composición de fluido final en una cantidad que comprende hasta un 10 por ciento en peso sobre una base sin aceite. Se conocen en la técnica muchos tipos de dispersantes sin cenizas enumerados a continuación. También pueden incluirse dispersantes boratados sin cenizas.

(A) Los "dispersantes carboxílicos" son productos de reacción de agentes acilantes carboxílicos (ácidos, anhídridos, ésteres, etc.) que contienen al menos aproximadamente 34 y preferiblemente al menos aproximadamente 54 átomos de carbono que reaccionan con compuestos que contienen nitrógeno (tales como aminas), compuestos hidroxí orgánicos (tales como compuestos alifáticos incluyendo alcoholes monohídricos y polihídricos, o compuestos aromáticos incluyendo fenoles y naftoles), y/o materiales inorgánicos básicos. Estos productos de reacción incluyen imida, amida y productos de reacción de éster de agentes acilantes carboxílicos. Ejemplos de estos materiales incluyen dispersantes de succinimida y dispersantes de éster carboxílico. Los agentes acilantes carboxílicos incluyen ácidos y anhídridos alquilsuccínicos donde el grupo alquilo es un resto polibutilo, ácidos grasos, ácidos isoalifáticos (por ejemplo, ácido 8-metiloctadecanoico), ácidos diméricos, ácidos dicarboxílicos de adición, productos de adición (4+2 y 2+2) de un ácido graso insaturado con un reactivo carboxílico insaturado), ácidos triméricos, ácidos tricarboxílicos de adición (por ejemplo, Empol® 1040, Hystrene® 5460 y Unidyme® 60) y agentes acilantes carboxílicos sustituidos con hidrocarbilo (de olefinas y/o polialquenos). En una realización preferida, el agente acilante carboxílico es un ácido graso. Los ácidos grasos generalmente contienen de aproximadamente 8 hasta aproximadamente 30, o de aproximadamente 12 hasta aproximadamente 24 átomos de carbono. Los agentes acilantes carboxílicos se muestran en las patentes de Estados Unidos n.º 2.444.328, 3.219.666 y 4.234.435. La amina puede ser una mono- o poliamina. Las monoaminas generalmente tienen al menos un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a aproximadamente 24 átomos de carbono, con 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono. Ejemplos de monoaminas incluyen aminas grasas (C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>), éter aminas primarias, aminas primarias terciarias-alifáticas, hidroxiaminas (alcanol aminas primarias, secundarias o terciarias), éter N-(hidroxihidrocarbilo)aminas e hidroxihidrocarbilo aminas. Las poliaminas incluyen diaminas alcoxiladas, diaminas grasas, alquilenopoliaminas (etilenopoliaminas), poliaminas que contienen hidroxilo, polioxialqueno poliaminas, poliaminas condensadas (una reacción de condensación entre al menos un compuesto hidroxilo con al menos un reactivo poliamina que contiene al menos un grupo amino primario o secundario) y poliaminas heterocíclicas. Las aminas útiles incluyen las descritas en la patente de Estados Unidos n.º 4.234.435 y la patente de Estados Unidos n.º 5.230.714. Ejemplos de estos "dispersantes carboxílicos" se describen en la patente británica 1.306.529 y en las patentes de Estados Unidos n.º 3.219.666, 3.316.177, 3.340.281, 3.351.552, 3.381.022, 3.433.744, 3.444.170, 3.467.668, 3.501.405, 3.542.680, 3.576.743, 3.632.511, 4.234.435 y Re 26.433.

(B) Los "dispersantes de amina" son productos de reacción de haluros y aminas alifáticas o alicíclicas de peso molecular relativamente alto, preferiblemente polialqueno poliaminas. Ejemplos de los mismos se describen, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos n.º 3.275.554, 3.438.757, 3.454.555 y 3.565.804.

(C) Los "dispersantes de Mannich" son los productos de reacción de alquilfenoles en que el grupo alquilo contiene al menos aproximadamente 30 átomos de carbono con aldehídos (especialmente formaldehído) y aminas (especialmente polialqueno poliaminas). Los materiales se describen en las patentes de Estados Unidos n.º 3.036.003, 3.236.770, 3.414.347, 3.448.047, 346.172, 3.539.633, 3.586.629, 3.591.598, 3.634.515, 3.725.480 y 3.726.882.

(D) Los dispersantes tratados posteriormente se obtienen por reacción de dispersantes carboxílicos, de amina o de Mannich con reactivos tales como urea, tiourea, disulfuro de carbono, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, anhídridos succínicos sustituidos con hidrocarburo, nitrilos, epóxidos, compuestos de boro, compuestos de fósforo, compuestos de molibdeno, compuestos de tungsteno o similares (patentes de Estados Unidos n.º 3.200.107, 3.282.955, 3.367.943, 3.513.093, 3.639.242, 3.649.659, 3.442.808, 3.455.832, 3.579.450, 3.600.372, 3.702.757, 3.708.422, 4.259.194, 4.259.195, 4.263.152, 4.265.773, 7.858.565 y 7.879.777).

(E) Los dispersantes poliméricos son interpolímeros de monómeros solubilizantes de aceite tales como decil metacrilato, vinil decil éter y olefinas de alto peso molecular con monómeros que contienen sustituyentes polares, por ejemplo, aminoalquil acrilatos o acrilamidas y acrilatos poli-(oxietileno)-sustituidos. Los dispersantes poliméricos se describen en las patentes de Estados Unidos n.º 3.329.658, 3.449.250, 3.519.656, 3.666.730, 3.687.849 y 3.702.300.

Los dispersantes boratados se describen en las patentes de Estados Unidos n.º 3.087.936 y 3.254.025.

También se incluyen como posibles aditivos dispersantes los descritos en las patentes de Estados Unidos n.º 5.198.133 y 4.857.214. Los dispersantes de estas patentes comparan los productos de reacción de un dispersante de alquencil succinimida o succinimida sin cenizas con un éster de fósforo o con un ácido o anhídrido que contiene fósforo inorgánico y un compuesto de boro.

## 2. Compuestos antioxidantes adicionales

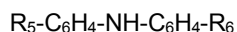
Puede usarse otro antioxidante en las composiciones de la presente invención, si se desea. Los antioxidantes típicos incluyen antioxidantes fenólicos impedidos, antioxidantes de amina aromática secundaria, antioxidantes fenólicos sulfurados, compuestos de cobre solubles en aceite, antioxidantes que contienen fósforo, sulfuros, disulfuros y polisulfuros orgánicos y similares.

Los antioxidantes fenólicos impedidos estéricamente ilustrativos incluyen compuestos fenólicos ortoalquilados tales como 2,6-di-terc-butilfenol, 4-metil-2,6-di-terc-butilfenol, 2,4,6-tri-terc-butilfenol, 2-terc-butilfenol, 2,6-disopropilfenol, 2-metil-6-terc-butilfenol, 2,4-dimetil-6-terc-butilfenol, 4-(N,N-dimetilaminometil)-2,8-di-terc-butilfenol, 4-etil-2,6-di-terc-butilfenol, 2-metil-6-estirilfenol, 2,6-diestiril-4-nonilfenol, y sus análogos y homólogos. También son adecuadas mezclas de dos o más de dichos compuestos fenólicos mononucleares.

Otros antioxidantes de fenol preferidos para su uso en las composiciones de esta invención son alquilfenoles unidos por metileno, y estos pueden usarse individualmente o en combinaciones entre sí, o en combinaciones con compuestos fenólicos no unidos impedidos estéricamente. Los compuestos unidos por metileno ilustrativos incluyen 4,4'-metilenobis(6-terc-butil-o-cresol), 4,4'-metilenobis(2-terc-amil-o-cresol), 2,2'-metilenobis(4-metil-6-terc-butilfenol), 4,4'-metilenobis(2,6-di-terc-butilfenol) y compuestos similares. Son particularmente preferidas mezclas de alquilfenoles unidos por metileno tales como se describen en la patente de Estados Unidos n.º 3.211.652.

Los antioxidantes de amina, especialmente las aminas secundarias aromáticas solubles en aceite, también pueden usarse en las composiciones de esta invención. Aunque las monoaminas secundarias aromáticas son preferidas, las poliaminas secundarias aromáticas también son adecuadas. Las monoaminas secundarias aromáticas ilustrativas incluyen difenilamina, difenilaminas de alquilo que contienen 1 o 2 sustituyentes de alquilo que tienen cada uno hasta aproximadamente 16 átomos de carbono, fenil-beta-naftilamina, fenil-p-naftilamina, fenil-beta-naftilamina alquil- o aralquil-sustituida que contiene uno o dos grupos alquilo o aralquilo que tienen cada uno hasta aproximadamente 16 átomos de carbono, fenil-p-naftilamina alquil- o aralquil-sustituida que contiene uno o dos grupos alquilo o aralquilo que tienen cada uno hasta aproximadamente 16 átomos de carbono, y compuestos similares.

Un tipo preferido de antioxidante de amina aromática es una difenilamina alquilada de la fórmula general:



donde  $R_5$  es un grupo alquilo (preferiblemente un grupo alquilo ramificado) que tiene de 8 a 12 átomos de carbono, (más preferiblemente 8 o 9 átomos de carbono) y  $R_6$  es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (preferiblemente un grupo alquilo ramificado) que tiene de 8 a 12 átomos de carbono (más preferiblemente 8 o 9 átomos de carbono). Más preferiblemente,  $R_5$  y  $R_6$  son iguales. Uno de dichos compuestos preferidos está disponible en el mercado como Naugalube® 438L, un material que se entiende que es predominantemente una 4,4'-dionilidifenilamina (es decir, bis(4-nonilfenil)(amina)) en que los grupos nonilo está ramificados.

Las aminas impedidas son otro tipo de antioxidantes amínicos que pueden usarse en composiciones de esta invención con dos tipos predominantes, las pirimidinas y las piperidinas. Estas se describen todas en gran detalle anteriormente, y en la patente de Estados Unidos n.º 5.073.278, patente de Estados Unidos n.º 5.273.669 y patente de Estados Unidos n.º 5.268.113. Las aminas impedidas preferidas incluyen 4-estearoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina y dodecil-N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)succinato, vendidos con las marcas registradas Cyasorb® UV-3853 y Cyasorb® UV-3581 de Cytec, di(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)sebacato y di(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-il)sebacato, vendidos como Songlight® 7700 y Songlight® 2920LQ de Songwon, y bis (1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, vendido como Tinuvin® 123 por Ciba.

Otro tipo útil de antioxidante para su inclusión preferida en las composiciones de la invención son uno o más compuestos fenólicos parcialmente sulfurados, líquidos tales como los que se preparan haciendo reaccionar monocloruro de azufre con una mezcla líquida de fenoles--al menos aproximadamente un 50 por ciento en peso de dicha mezcla de fenoles está compuesta de uno o más fenoles impedidos reactivos--en proporciones para proporcionar de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,7 gramos de átomos de monocloruro de azufre por mol de fenol impedido reactivo para producir un producto líquido. Las mezclas típicas de fenol útiles en la preparación de dichas composiciones de producto líquido incluyen una mezcla que contiene en peso aproximadamente un 75% de 2,6-di-terc-butilfenol, aproximadamente un 10% de 2-terc-butilfenol, aproximadamente un 13% de 2,4,6-tri-terc-butilfenol y aproximadamente un 2% de 2,4-di-terc-butilfenol. La reacción es exotérmica y, por tanto, se mantiene

preferiblemente dentro del intervalo de aproximadamente 15°C a aproximadamente 70°C, mucho más preferiblemente entre aproximadamente 40°C a aproximadamente 60°C.

5 Otro tipo útil de antioxidante es polímeros de 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (TMDQ) y homólogos que contienen unidades terminales aromatizadas tales como las descritas en la patente de Estados Unidos 6.235.686.

10 Los materiales que contienen azufre tales como los bis(dialquilditiocarbamatos) de metileno donde el grupo alquilo contiene de 4 a 8 átomos de carbono son antioxidantes útiles. Por ejemplo, metilenobis(dibutilditiocarbamato) está disponible en el mercado como VANLUBE 7723® de R. T. Vanderbilt Co., Inc).

15 También pueden usarse mezclas de diferentes antioxidantes. Una mezcla adecuada está comprendida de una combinación de: (i) una mezcla soluble en aceite de al menos tres diferentes fenoles monohídricos terc-butilados impedidos estéricamente, que está en estado líquido a 25°C; (ii) una mezcla soluble en aceite de al menos tres diferentes polifenoles unidos por metileno terc-butilados impedidos estéricamente; y (iii) al menos una bis(4-alquilfenil)amina donde el grupo alquilo es un grupo alquilo ramificado que tiene de 8 a 12 átomos de carbono, estando las proporciones de (i), (ii) y (iii) en una base ponderal en el intervalo de 3,5 a 5,0 partes de componente (i) y de 0,9 a 1,2 partes de componente (ii) por parte en peso de componente (iii), como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 5.328.619.

20 Otros antioxidantes preferidos útiles son aquellos incluidos en la descripción de la patente de Estados Unidos n.º 4.031.023.

### 3. Composiciones de dilatación de sellos

25 Las composiciones que están diseñadas para mantener los sellos maleables también son bien conocidas en la técnica. Una composición de dilatación de sellos preferida es isodecil sulfolano. El agente de dilatación de sellos se incorpora preferiblemente en la composición a aproximadamente un 0,1-3 por ciento en peso. Se describen 3-alcoxisulfolanos sustituidos en la patente de Estados Unidos n.º 4.029.587.

### 30 4. Modificadores de fricción

Los modificadores de fricción también son bien conocidos para los expertos en la materia. Se incluye una lista útil de modificadores de fricción en la patente de Estados Unidos n.º 4.792.410. La patente de Estados Unidos n.º 5.110.488 describe sales metálicas de ácidos grasos y especialmente sales de zinc. Los modificadores de fricción 35 útiles incluyen fosfitos grasos, amidas de ácido graso, epóxidos grasos, epóxidos grasos boratados, aminas grasas, ésteres de glicerol, ésteres de glicerol boratados, aminas grasas alcoxiladas, aminas grasas alcoxiladas boratadas, sales metálicas de ácidos grasos, olefinas sulfuradas, imidazolin grasas, ditiocarbamatos de molibdeno (por ejemplo, patente de Estados Unidos n.º 4.259.254), ésteres de molibdato (por ejemplo, patente de Estados Unidos n.º 5.137.647 y patente de Estados Unidos n.º 4.889.647), amina de molibdato con donantes de azufre (por ejemplo, 40 patente de Estados Unidos n.º 4.164.473) y mezclas de los mismos.

El modificador de fricción preferido es un epóxido graso boratado como se ha mencionado previamente como incluido por su contenido de boro. Los modificadores de fricción se incluyen preferiblemente en las composiciones en las cantidades del 0,1-10 por ciento en peso y pueden ser un modificador de fricción individual o mezclas de dos 45 o más.

Los modificadores de fricción también incluyen sales metálicas de ácidos grasos. Los cationes preferidos son zinc, magnesio, calcio y sodio y puede usarse cualquier otro metal alcalino o alcalinotérreo. Las sales pueden excederse en base incluyendo un exceso de cationes por equivalente de amina. Los cationes en exceso después se tratan con dióxido de carbono para formar el carbonato. Las sales metálicas se preparan haciendo reaccionar una sal 50 adecuada con el ácido para formar la sal y, cuando sea apropiado, añadiendo dióxido de carbono a la mezcla de reacción para formar el carbonato de cualquier catión más allá de lo necesario para formar la sal. Un modificado de fricción preferido es oleato de zinc.

### 55 5. Agentes de presiones extremas/antidesgaste

Pueden añadirse dialquil ditiocarbamatos succinatos para proporcionar protección antidesgaste. Las sales de zinc se añaden preferiblemente como sales de zinc de ácidos fosforditiocarbámicos. Entre los compuestos preferidos para su uso están diisooctil ditiocarbamato de zinc y dibencil ditiocarbamato de zinc. También se incluyen en composiciones lubricantes 60 en el mismo intervalo de porcentaje ponderal que las sales de zinc para dar rendimiento antidesgaste/a presiones extremas el hidrogenofosfito de dibutilo (DBPH) y monotiocarbamato de trifenilo, y el tiocarbamato éster formado haciendo reaccionar disulfuro de dibutil aminacarbono y el éster metílico del ácido acrílico. El tiocarbamato se describe en la patente de Estados Unidos n.º 4.758.362 y las sales metálicas que contienen fósforo se describen en la patente de Estados Unidos n.º 4.466.894. También pueden usarse sales de antimonio o plomo para presiones 65 extremas. Las sales preferidas son del ácido ditiocarbámico tales como diamilditiocarbamato de antimonio.

## 6. Modificadores de la viscosidad

Los modificadores de la viscosidad (VM) y los modificadores de la viscosidad dispersantes (DVM) son bien conocidos. Ejemplos de VM y DVM son polimetacrilatos, poliácridatos, poliolefinas, copolímeros de estireno-éster maleico y sustancias poliméricas similares incluyendo homopolímeros, copolímeros y copolímeros de injerto. Pueden encontrarse sumarios de modificadores de la viscosidad en las patentes de Estados Unidos n.º 5.157.088, 5.256.752 y 5.395.539. Los VM y/o DVM preferiblemente se incorporan en las composiciones completamente formuladas a un nivel de hasta el 10% en peso.

## 7. Aditivos para bajar el punto de congelación (PPD)

Estos componentes son particularmente útiles para mejorar las cualidades de baja temperatura de un aceite lubricante. Un aditivo para bajar el punto de congelación preferido es un alquilnaftaleno. Los aditivos para bajar el punto de congelación se describen en las patentes de Estados Unidos n.º 4.880.553 y 4.753.745. Los PPD se aplican habitualmente a composiciones lubricantes para reducir la viscosidad medida a bajas temperaturas y bajas tasas de corte. Los aditivos para bajar el punto de congelación se usan preferiblemente en el intervalo del 0,1-5 por ciento en peso. Ejemplos de ensayos usados para acceder a la reología de baja tasa de corte de baja temperatura de los fluidos lubricantes incluyen ASTM D97 (punto de congelación), ASTM D2983 (viscosidad de Brookfield), D4684 (miniviscosímetro rotativo) y D5133 (exploración de Brookfield).

## 8. Detergentes

Las composiciones lubricantes en muchos casos también incluyen preferiblemente detergentes. Los detergentes usados en este documento son preferiblemente sales metálicas de ácidos orgánicos. La parte de ácido orgánico del detergente es preferiblemente un sulfonato, carboxilato, fenato o salicilato. La parte metálica del detergente es preferiblemente un metal alcalino o alcalinotérreo. Los metales preferidos son sodio, calcio, potasio y magnesio. Preferiblemente, los detergentes tienen exceso de base, lo que significa que hay un exceso estequiométrico de metal por encima de lo necesario para formar la sal metálica neutra.

Las sales orgánicas con exceso de base preferidas son las sales de sulfonato que tienen un carácter sustancialmente oleófilo y que se forman a partir de materiales orgánicos. Los sulfonatos orgánicos son materiales bien conocidos en las técnicas de lubricantes y detergentes. El compuesto de sulfonato debe contener preferiblemente en promedio de aproximadamente 10 a aproximadamente 40 átomos de carbono, más preferiblemente de aproximadamente 12 a aproximadamente 36 átomos de carbono y mucho más preferiblemente de aproximadamente 14 a aproximadamente 32 átomos de carbono de promedio. Asimismo, los fenatos, oxilatos y carboxilatos preferiblemente tienen un carácter sustancialmente oleófilo.

Aunque la presente invención permite que los átomos de carbono estén en configuración aromática o parafínica, es muy preferido emplear aromáticos alquilados. Aunque pueden emplearse materiales basados en naftaleno, el aromático de elección es el resto de benceno.

Un componente particularmente preferido es, por tanto, un benceno alquilado monosulfonado con exceso de base, y es preferiblemente el benceno monoalquilado. Preferiblemente, las fracciones de alquilbenceno se obtienen de fuentes de residuos estancados y son compuesto mono- o dialquilados. Se cree, en la presente invención, que los aromáticos monoalquilados son superiores a los aromáticos dialquilados en propiedades globales.

Se prefiere utilizar una mezcla de aromáticos (benceno) monoalquilados para obtener la sal monoalquilada (sulfonato de benceno) en la presente invención. Las mezclas donde una parte sustancial de la composición contiene polímeros de propileno como fuente de grupos alquilo ayudan en la solubilidad de la sal. El uso de materiales monofuncionales (por ejemplo, monosulfonados) evita la reticulación de las moléculas con menos precipitación de la sal en el lubricante. Se prefiere que la sal tenga exceso de base. El metal en exceso de la acción para excederse en base tiene el efecto de neutralizar ácidos, que pueden acumularse en el lubricante. Una segunda ventaja es que la sal con exceso de base aumenta el coeficiente dinámico de fricción. Preferiblemente, el metal en exceso estará presente por encima de lo necesario para neutralizar los ácidos en aproximadamente la relación de hasta aproximadamente 30:1, preferiblemente 5:1 a 18:1 sobre una base equivalente.

La cantidad de la sal con exceso de base utilizada en la composición es preferiblemente de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 10 por ciento en peso sobre una base sin aceite. La sal con exceso de base está habitualmente compuesta de aproximadamente el 50% de aceite con un intervalo de TBN de 10-600 sobre una base sin aceite. Los detergentes con exceso de base boratados y no boratados se describen en las patentes de Estados Unidos n.º 5.403.501 y 4.792.410.

## 9. Fosfatos

Las composiciones lubricantes también pueden incluir preferiblemente al menos un ácido de fósforo, sal de ácido de fósforo, éster de ácido de fósforo o derivado del mismo, incluyendo análogos que incluyen azufre preferiblemente en

la cantidad del 0,002-1,0 por ciento en peso. Los ácidos, sales, ésteres de fósforo o derivados de los mismos incluyen compuestos seleccionados de ésteres de ácido de fósforo o sales de los mismos, fosfitos, amidas que contienen fósforo, ácidos carboxílicos o ésteres que contienen fósforo, éteres que contienen fósforo y mezclas de los mismos.

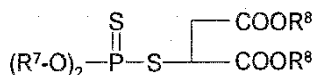
5 En una realización, el ácido, éster o derivado de fósforo puede ser un ácido de fósforo, éster de ácido de fósforo, sal de ácido fósforo, o derivado de los mismos. Los ácidos de fósforo incluyen los ácidos fosfórico, fosfónico, fosfínico y tiofosfórico, incluyendo ácido ditiofosfórico, así como los ácidos monotiofosfórico, tiofosfínico y tiofosfónico.

10 Una clase de compuestos son aductos de O,O-dialquil-fosforoditioatos y ésteres de ácido maleico o fumárico. Los compuestos pueden prepararse por métodos conocidos como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 3.359.203, como por ejemplo S-(1,2-dicarbobotioxietil)fosforoditioato de O,O-di(2-etilhexilo).

15 Otra clase de compuestos útiles para la invención son ésteres de ácido ditiofosfórico, de ésteres de ácido carboxílico. Se prefieren ésteres de alquilo que tienen de 2 a 8 átomos de carbono, como por ejemplo éster etílico del ácido 3-[[bis(1-metiletoxi)fosfinitioil]tio]propiónico.

Una tercera clase de ditiofosfatos sin cenizas para su uso con la presente invención incluyen:

20 (i) aquellos de fórmula



25 donde R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> se seleccionan independientemente de grupos alquilo que tienen de 3 a 8 átomos de carbono (disponible en el mercado como VANLUBE 7611M, de R. T. Vanderbilt Co., Inc.);

(ii) ésteres de ácido ditiofosfórico de ácido carboxílico tales como los disponibles en el mercado como IRGALUBE® 63 de BASF Corp.;

30 (iii) trifenilfosforotionatos tales como los disponibles en el mercado como IRGALUBE® TPPT de BASF; y

Las sales de zinc se añaden preferiblemente a las composiciones lubricantes en cantidades de 0,1-5 de trifenilfosforotionatos donde el grupo fenilo puede sustituirse por hasta dos grupos alquilo. Un ejemplo de este grupo, entre otros, es trifenil-fosforotionato disponible en el mercado como IRGALUBE® TPPT (fabricado por BASF Corp.).

35 Un grupo preferido de compuestos de fósforo son sales de monoalquilamina primara de ácido dialquifosfórico, tales como las descritas en la patente de Estados Unidos n.º 5.354.484. El ochenta y cinco por ciento del ácido fosfórico es el compuesto preferido para su adición al envase de ATF completamente formulado y se incluye preferiblemente a un nivel de aproximadamente el 0,01-0,3 por ciento en peso basado en el peso del ATF.

40 Las sales de amina de alquifosfatos se preparan por métodos conocidos, por ejemplo, un método descrito en la patente de Estados Unidos n.º 4.130.494. Un mono- o diéster adecuado de ácido fosfórico o sus mezclas se neutraliza con una amina. Cuando se usa monoéster, se requerirán dos moles de la amina, mientras que el diéster requerirá un mol de la amina. En cualquier caso, la cantidad de amina necesaria puede controlarse vigilando el punto neutro de la reacción donde el índice total de acidez es esencialmente igual al índice total de basicidad. Como alternativa, puede añadirse un agente neutralizante, tal como amoniac o etilendiamina a la reacción.

45 Los ésteres de fosfato preferidos son ésteres alifáticos, entre otros, mono- o diésteres de 2-etilhexilo, n-octilo y hexilo. Las aminas pueden seleccionarse de aminas primarias o secundarias. Son particularmente preferidas terci-  
50 alquil aminas que tienen de 10 a 24 átomos de carbono. Estas aminas están disponibles en el mercado como, por ejemplo, Primene® 81R fabricada por Rohm and Haas Co.



**REIVINDICACIONES**

1. Un método para reducir la cristalización de 1-[di(4-octilfenil)aminometil]tolutriazol, que comprende las etapas de:  
5 llevar un primer componente que consiste en 1-[di(4-octilfenil)aminometil]tolutriazol en aceite de procesamiento hasta una temperatura de procesamiento entre 80-100°C,  
añadir al primer componente un segundo componente que consiste en polímero de poliacrilato en aceite mineral para dar del 0,1 al 5,0% en peso de polímero de poliacrilato como parte de una composición total del primer componente y el segundo componente,  
10 agitar la composición total durante al menos 10 minutos manteniendo al mismo tiempo la temperatura de procesamiento, y  
almacenar la composición total a temperatura ambiente.
2. El método de la reivindicación 1, en el que el polímero de poliacrilato en aceite mineral se añade para dar el 0,5-1,0% en peso.
- 15 3. El método de la reivindicación 1, en el que el 1-[di(4-octilfenil)aminometil]tolutriazol se diluye entre el 40-60% en peso en el aceite de procesamiento.
4. El método de la reivindicación 3, en el que la dilución es del 50% en peso.
- 20 5. El método de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente, después de la etapa final, añadir la composición a una composición lubricante al 0,1-3% en peso como parte de la composición lubricante.
6. El método de la reivindicación 5, en el que el polímero de poliacrilato en aceite mineral se añade para dar el 0,5-1,0% en peso como parte de la composición total del primer y el segundo componente.
- 25 7. El método de la reivindicación 5, en el que el 1-[di(4-octilfenil)aminometil]tolutriazol se diluye entre el 40-60% en peso en el aceite de procesamiento.
- 30 8. El método de la reivindicación 7, en el que la dilución es del 50% en peso.
9. Una mezcla de tolutriazol formada llevando un primer componente que consiste en 1-[di(4-octilfenil)aminometil]tolutriazol en aceite de procesamiento hasta una temperatura de procesamiento entre 80-100°C,  
35 añadiendo al primer componente un segundo componente que consiste en polímero de poliacrilato en aceite mineral para dar del 0,1 al 5,0% en peso de polímero de poliacrilato como parte de una composición del primero y el segundo componente, y agitando la composición total durante al menos 10 minutos manteniendo al mismo tiempo la temperatura de procesamiento.