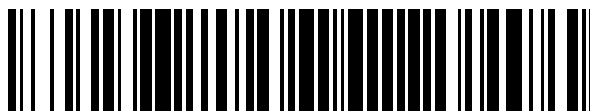


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 777**

51 Int. Cl.:

**C10M 141/12** (2006.01)

**C09K 15/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.09.2002 PCT/US2002/29712**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.04.2003 WO03027215**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.09.2002 E 02768869 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2017 EP 1468063**

54 Título: **Composiciones de aditivo antioxidante mejoradas y composiciones lubricantes que contienen las mismas**

30 Prioridad:

**21.09.2001 US 324158 P**

**15.11.2001 US 335877 P**

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

**28.02.2018**

73 Titular/es:

**VANDERBILT CHEMICALS, LLC (100.0%)**

**30 Winfield Street**

**Norwalk, CT 06856, US**

72 Inventor/es:

**KAROL, THOMAS, J.;**

**DONNELLY, STEVEN, G. y**

**HIZA, RONALD, J.**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 656 777 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**

Composiciones de aditivo antioxidante mejoradas y composiciones lubricantes que contienen las mismas

**Antecedentes de la invención**

5 La invención se refiere a composiciones lubricantes que contienen las composiciones de aditivo descritas que tienen efectos antioxidantes mejorados. Estas composiciones de aditivo antioxidante, cuando se añaden a un aceite de base para formar una composición lubricante, producen bajos niveles de depósitos y muestran propiedades de inhibición de la corrosión del cobre y de fricción mejoradas. Se conoce del estado de la técnica que ciertos complejos de organomolibdeno poseen características lubricantes deseables que incluyen propiedades antidesgaste o antioxidantes.

10 La patente de EE.UU. N.º 5.364.545, asignada a Tonen Corporation, describe una composición de aceite lubricante que tiene un coeficiente de fricción bajo y corrosión del cobre reducida como un sistema de 3 componentes que comprende: (a) una materia prima de base de aceite lubricante, (b) del 0,01 al 10 % en peso, basado en la composición de aceite, de al menos un compuesto de organomolibdeno seleccionado del grupo que consiste en monoglicérido de oximolibdeno y dietanolamida de oximolibdeno; y (c) del 0,5 al 7 % en peso, basado en la  
15 composición de aceite, de al menos un compuesto de organocinc seleccionado del grupo que consiste en ditioposfato de cinc (ZnDTP) y ditiocarbamato de cinc.

La invención de Tonen Corp. se refiere a composiciones que incluyen un ZnDTP como puede apreciarse de sus ejemplos descritos. Componentes tales como ZnDTP actúan de agentes antidesgaste, pasivante metálico y antioxidante en formulaciones de lubricación. Sin embargo, el uso de estos compuestos de fosfato metálico  
20 frecuentemente produce el envenenamiento del convertidor catalítico y como tal sigue existiendo la necesidad de una composición de aditivo que no requiera un compuesto de fosfato metálico.

La patente de EE.UU. N.º 5.840.672, asignada a Ethyl Corporation, describe un sistema antioxidante para aceites de base de lubricación como un sistema de 3 componentes que comprende MOLYVAN® 855 (complejo de organomolibdeno de amida orgánica) / ADPA (difenilamina alquilada) / isobutileno sulfurizado y/o fenol sulfurizado.  
25 La presente invención se refiere a composiciones antioxidantes que comprenden (A) al menos una diarilamina secundaria, (B) al menos una olefina sulfurizada y/o fenol impedido sulfurizado, y (C) al menos un compuesto de molibdeno soluble en aceite.

Sin embargo, es muy conocido en la técnica que aunque es posible tener un buen sistema antioxidante en la composición de aditivo, la composición lubricante resultante después de haberse añadido la composición de aditivo  
30 puede producir niveles inaceptables de depósitos o fango cuando se expone a altas temperaturas tales como aquellas temperaturas observadas durante la operación de un motor.

Las patentes de EE.UU. N.º 6.017.858 y 6.369.005, ambas asignadas a R.T. Vanderbilt Company, Inc., describen composiciones de organomolibdeno sinérgicas y composiciones lubricantes basadas en un sistema sinérgico de 2  
35 componentes: (1) MOLYVAN® 855 y (2) compuestos de 1,3,4-tiadiazol o compuestos de DTC (ditiocarbamatos) o DTP (fosforoditioato). La presente invención se refiere a composiciones antidesgaste sinérgicas que comprenden un complejo de organomolibdeno y un compuesto de organoazufre seleccionado de derivados de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol, ésteres de bisditiocarbamato, ditiocarbamatos metálicos, fosforoditioatos metálicos y ésteres de fosforoditioato. El complejo de organomolibdeno es un producto de reacción preparado haciendo reaccionar 1 mol de aceite graso, 1,0 a 2,5 moles dietanolamina y una fuente de molibdeno.

40 Sorprendentemente, se ha descubierto que una composición de aditivo que comprende (1) un compuesto de organomolibdeno; (2) una difenilamina alquilada; y (3) un compuesto que contiene azufre seleccionado del grupo que consiste en: (a) tiadiazol; (b) ditiocarbamato; y (c) mezclas de (a) y (b) posee inesperadamente propiedades antioxidantes. Además, las composiciones de aditivo de la invención también producen bajos niveles de depósitos y poseen propiedades de inhibición de la corrosión del cobre y de fricción mejoradas cuando se añaden a un aceite de base para formar una composición lubricante.  
45

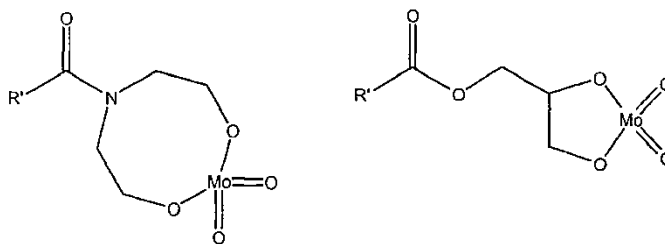
**Sumario de la invención**

Según la invención, se proporciona una composición lubricante que comprende una cantidad principal de aceite de base y una cantidad secundaria de una composición de antioxidante como se define en la reivindicación 1. Realizaciones adicionales de la invención se desvelan en las reivindicaciones dependientes.

50 Las composiciones de aditivo antioxidante de la invención, cuando se añaden a un aceite de base para formar una composición lubricante, producen bajos niveles de depósitos y muestran propiedades de inhibición de la corrosión del cobre y de fricción mejoradas.

**Descripción detallada de la invención****(1) Compuesto de organomolibdeno**

Se prepara un complejo de organomolibdeno haciendo reaccionar aproximadamente 1 mol de aceite graso, aproximadamente 1,0 a 2,5 moles de dietanolamina y una fuente de molibdeno suficiente para dar aproximadamente del 0,1 al 12,0 por ciento de molibdeno basado en el peso del complejo a temperaturas elevadas (es decir, superiores a temperatura ambiente). Un intervalo de temperatura de aproximadamente 70 ° a 160 °C se considera un ejemplo de una realización de la invención. El componente de organomolibdeno de la invención se prepara haciendo reaccionar secuencialmente graso, dietanolamina y una fuente de molibdeno por el método de condensación descrito en la patente de EE.UU. N.º 4.889.647, y está comercialmente disponible de R.T. Vanderbilt Company, Inc. de Norwalk, CT como Molyvan® 855. La reacción da una mezcla de productos de reacción. Se cree que los principales componentes tienen la fórmula estructural:



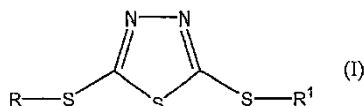
en la que R' representa un residuo de aceite graso. Una realización para la presente invención son aceites grasos que son ésteres de glicerilo de ácidos grasos superiores que contienen al menos 12 átomos de carbono y pueden contener 22 átomos de carbono y más. Tales ésteres son comúnmente conocidos como aceites vegetales y animales. Ejemplos de aceites vegetales útiles son aceites derivados de coco, maíz, semilla de algodón, semilla de lino, cacahuete, soja y semilla de girasol. Similarmente, pueden usarse aceites grasos animales tales como sebo. La fuente de molibdeno puede ser un compuesto de molibdeno que contiene oxígeno capaz de reaccionar con el producto de reacción intermedio de aceite graso y dietanolamina para formar un complejo de molibdeno de tipo éster. La fuente de molibdeno incluye, entre otros, molibdatos de amonio, óxidos de molibdeno y mezclas de los mismos.

**(2) Difenilaminas alquiladas (ADPA)**

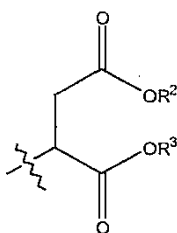
Las difenilaminas alquiladas son antioxidantes ampliamente disponibles para lubricantes. Una realización posible de una difenilamina alquilada para la invención son difenilaminas alquiladas secundarias tales como aquellas descritas en la patente de EE.UU. 5.840.672. Estas difenilaminas alquiladas secundarias se describen por la fórmula X-NH-Y, en la que X e Y representan cada uno independientemente un grupo fenilo sustituido o sin sustituir en el que los sustituyentes para el grupo fenilo incluyen grupos alquilo que tienen 1 a 20 átomos de carbono, grupos alquilarilo, grupos hidroxilo, carboxi y nitro y en la que al menos uno de los grupos fenilo está sustituido con un grupo alquilo de 1 a 20 átomos de carbono. Otra ADPA posible para su uso en la invención es un producto de reacción de N-fenilbencenammina y 2,4,4-trimetilpenteno. También es posible usar ADPA comercialmente disponibles que incluyen VANLUBE®SL, DND, NA, 81 y 961 fabricadas por R.T. Vanderbilt Company, Inc., Naugalube® 640, 680 y 438L fabricadas por Uniroyal Chemical y Irganox®L-57 y L-67 fabricadas por Ciba-Geigy y Lubrizol 5150A & C fabricadas por Lubrizol.

**(3) Compuesto que contiene azufre****(a) Tiadiazol**

Los 1,3,4-tiadiazoles de fórmula I pueden prepararse por el método desvelado en la patente de EE.UU. N.º 4.761.482 y la patente de EE.UU. N.º 4.880.437:



en la que R y R<sup>1</sup> están seleccionados independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, hidroxialquilo, alquilitio, fenilalquilo, fenilalquilo alquilado, residuo de terpeno y residuo de ácido maleico de fórmula



en la que  $R^2$  y  $R^3$  están seleccionados independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilo de cadena ramificada o lineal y grupos alifáticos cíclicos,

en la que al menos uno de  $R$  y  $R^1$  no es hidrógeno.

5 Una realización para la presente invención incluye alquilos que tienen de 1 a 50 átomos de carbono que pueden ser de cadena ramificada o lineal y pueden estar sustituidos con un grupo hidroxilo y un grupo arilo. Otra realización para la presente invención son  $R$  y  $R^1$  que son grupos alquilo y alquilitio que contienen 1 a 22 átomos de carbono y pueden ser de cadena ramificada o lineal. Realizaciones adicionales para la presente invención incluyen compuestos en los que  $R$  y  $R^1$  juntos contienen un total de al menos 22 átomos de carbono en sus grupos alquilo y/o alquilitio.

10 Realizaciones de residuos de terpeno para la presente invención incluyen terpenos que derivan de pineno y limoneno.

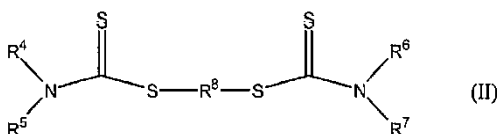
Una realización de residuos de ácido maleico para la presente invención incluye residuos de ácido maleico donde  $R^2$  y  $R^3$  representan independientemente un grupo alquilo con 1 a 22 átomos de carbono o grupo cicloalquilo  $C_5-C_7$ . Una realización adicional incluye el número total de átomos de carbono para  $R^2$  y  $R^3$  combinados siendo de 8 a 44 átomos de carbono.

15 Derivados de tiadiazoles comercialmente disponibles son VANLUBE® 871 (policarboxilato de alquilo, 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol), CUVAN® 826 (2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol) y CUVAN® 484 (alquiltiadiazol) fabricados por R.T. Vanderbilt Company.

(b) Ditiocarbamato

20 (i) Bisditiocarbamato

Los bisditiocarbamatos de fórmula II son compuestos conocidos descritos en la patente de EE.UU. N.º 4.648.985:

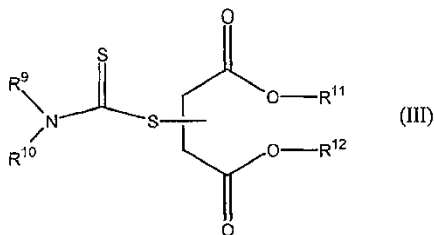


Los compuestos se caracterizan por  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  y  $R^7$  que son iguales o diferentes y son grupos hidrocarbilo que tienen 1 a 13 átomos de carbono.

25 Realizaciones para la presente invención incluyen bisditiocarbamatos en los que  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  y  $R^7$  son iguales o diferentes y son grupos alquilo de cadena ramificada o lineal que tienen 1 a 8 átomos de carbono.

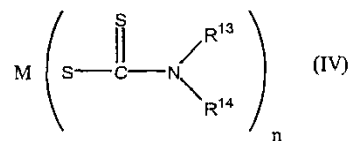
$R^8$  es un grupo alifático tal como grupos alquilenos lineales y ramificados que contienen 1 a 8 carbonos. Una realización para  $R^8$  es metilendis(dibutilditiocarbamato) disponible comercialmente con el nombre comercial VANLUBE® 7723 de R.T. Vanderbilt Company, Inc.

30 (ii) Éster de ditiocarbamato sin cenizas.



Los compuestos de fórmula III se caracterizan por grupos  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  y  $R^{12}$  que son iguales o diferentes y son grupos hidrocarbilo que tienen 1 a 13 átomos de carbono. VANLUBE® 732 (derivado de ditiocarbamato) y VANLUBE® 981 (derivado de ditiocarbamato) están comercialmente disponibles de R.T. Vanderbilt Company, Inc.

(iii) Ditiocarbamatos metálicos.



5 Los ditiocarbamatos de fórmula IV son compuestos conocidos. Uno de los procesos de preparación se desvela en la patente de EE.UU. N.º 2.492.314. R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> en la fórmula IV representan grupos alquilo de cadena ramificada y lineal que tienen 1 a 8 átomos de carbono, M es un catión metálico y n es un número entero basado en la valencia del catión metálico (por ejemplo, n = 1 para sodio (Na<sup>+</sup>); n = 2 para cinc (Zn<sup>2+</sup>); etc.). Los procesos de ditiocarbamato de molibdeno se describen en las patentes de EE.UU. N.º 3.356.702; 4.098.705; y 5.627.146. La sustitución se describe como cadena ramificada o lineal que oscila de 8 a 13 átomos de carbono en cada grupo alquilo.

10 Realizaciones para la presente invención incluyen ditiocarbamatos metálicos que son ditiocarbamatos de antimonio, cinc y molibdeno.

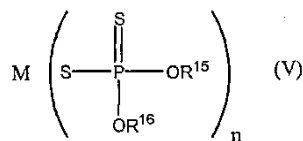
A continuación se describen diversas realizaciones de intervalos de contenido de los componentes anteriores, dado en porcentaje en peso de la composición lubricante total, para las composiciones de la invención:

Componentes	Realización 1 (%)	Realización 2 (%)	Realización 3 (%)
Total de composición (1) + (2) + (3)	0,15-12,0	0,40-8,5	0,75-3,5
(1) Compuesto de organomolibdeno	0,05-3,0	0,10-2,0	0,15-1,0
(2) ADPA	0,05-5,0	0,1-2,0	0,20-1,5
(3) Compuesto que contiene azufre*	0,05-4,0	0,20-2,5	0,40-1,0
(a) Tiadiazol	0-4,0	0-2,5	0-1,0
(b) Ditiocarbamato	0-4,0	0-2,5	0-1,0

\* tiadiazol, ditiocarbamato, o mezclas de los mismos

15 La presente invención es útil con compuestos de ditiofosfato de fósforo. Realizaciones de ditiofosfatos para la presente invención incluyen:

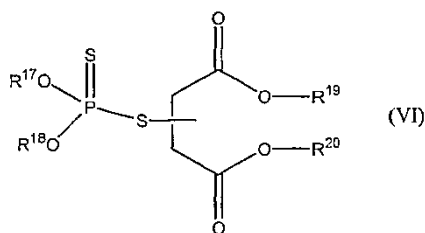
(1) Fosforoditioatos metálicos



20 Los fosforoditioatos metálicos de fórmula V son materiales conocidos comercialmente disponibles. Uno de los procesos de preparación se enseña por la patente de EE.UU. N.º 4.215.067 (M y n son como se han definido anteriormente para los ditiocarbamatos metálicos). R<sup>15</sup> y R<sup>16</sup> representan grupos alquilo de cadena ramificada y lineal que tienen 1-22 grupos y pueden derivarse de ácidos grasos y realización de los cuales son los fosforoditioatos de cinc. El ión metálico en fórmula V puede seleccionarse de los siguientes grupos de la tabla periódica: IIA, IIIA, VA, VIA, IB, IIB, VIB y VIII. También son sinergistas útiles de la invención sales de amina de los compuestos. Realizaciones de tales sales de amina incluyen aquellas preparadas a partir de alquilaminas y alquilaminas mixtas. Una realización adicional incluye sales de amina basadas en aminas de ácido graso.

25

(2) Ésteres de fosforoditioato



Los ésteres de fosforoditioato de fórmula VI son compuestos conocidos. Uno de los procesos de fabricación se desvela en la patente de EE.UU. N.º 3.567.638. R<sup>17</sup>, R<sup>18</sup>, R<sup>19</sup> y R<sup>20</sup> puede ser iguales o diferentes y puede ser grupos alquilo de cadena ramificada y lineal. Realizaciones para la presente invención incluyen grupos alquilo de cadena ramificada o lineal que contienen 1 a 8 átomos de carbono.

Realizaciones para los intervalos del compuesto de fosforoditioato (también conocido como ditiofosfato), o mezcla de compuestos de ditiofosfato, son 0,05-2,00 %; 0,5-1,50 %; y 0,5-0,8 % (estando cada porcentaje en peso basado en el peso total de la composición).

Las composiciones de lubricación antioxidantes de la presente invención pueden contener opcionalmente modificadores de la fricción, antioxidantes y/o inhibidores de la corrosión del cobre adicionales.

Realizaciones de modificadores de la fricción que pueden añadirse opcionalmente pueden encontrarse, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 4.792.410 y 5.110.488, e incluyen fosfitos grasos, amidas de ácidos grasos, epóxidos grasos, epóxidos grasos borados, aminas grasas, ésteres de glicerol, ésteres de glicerol borados, aminas grasas alcoxiladas, aminas grasas alcoxiladas boradas, sales metálicas de ácidos grasos, olefinas sulfurizadas, imidazolininas grasas y mezclas de los mismos.

Realizaciones de antioxidantes que pueden añadirse opcionalmente incluyen antioxidantes fenólicos impedidos, antioxidantes de aminas aromáticas secundarias, antioxidantes fenólicos sulfurizados, compuestos de cobre solubles en aceite, antioxidantes que contienen fósforo, sulfuros, disulfuros y polisulfuros orgánicos.

Realizaciones de inhibidores de la corrosión del cobre que pueden añadirse opcionalmente incluyen tiazoles, triazoles y tiadiazoles. Realizaciones de ejemplo de tales compuestos incluyen benzotriazol, tolitriazol, octiltiazol, deciltiazol, dodeciltiazol, 2-mercaptobenzotiazol, 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol, 2-mercapto-5-hidrocarbilitio-1,3,4-tiadiazoles, 2-mercapto-5-hidrocarbilitio-1,3,4-tiadiazoles, 2,5-bis(hidrocarbilitio)-1,3,4-tiadiazoles y 2,5-bis(hidrocarbilitio)-1,3,4-tiadiazoles.

El compuesto de organomolibdeno, difenilamina alquilada y compuesto que contiene azufre pueden o bien añadirse individualmente a un aceite de base para formar la composición lubricante de la invención o bien pueden mezclarse previamente para formar una composición que puede entonces añadirse al aceite de base. La composición lubricante resultante debe comprender una cantidad principal (es decir, al menos el 90 % en peso) de aceite de base y una cantidad secundaria (es decir, menos del 10 % en peso) de la composición de aditivo.

### Ejemplos

En las Tablas 1 y 2, la presente invención se compara con una composición enseñada por la patente de EE.UU. N.º 5.840.672 (Ejemplos comparativos 1 y 4). Las Tablas 1 y 2 comparan cada una una composición inventiva con un compuesto de azufre diferente con los compuestos del estado de la técnica. Los Ejemplos 2 y 5 son composiciones inventivas en las que se mantiene el porcentaje en peso equivalente de los tres componentes correspondientes de los Ejemplos comparativos 1 y 4. Es decir, las composiciones (que comparan el Ejemplo 2 con 1; y Ejemplo 5 con 4) son idénticas, excepto por el componente de azufre, ya sea isobutileno sulfurizado o tiadiazol. Los Ejemplos 3 y 6 son idénticos a los Ejemplos comparativos 1 y 4, respectivamente, excepto que los compuestos de azufre se diferencian como se muestra. Sin embargo, en estos casos, aunque se diferencian los compuestos de azufre y las cantidades de los compuestos en cada composición, la cantidad de azufre en cada ejemplo es la misma. Así, este segundo grupo ilustra el efecto de la diferencia en el compuesto de azufre usado, independiente de la cantidad de azufre presente.

**Tabla 1 - Prueba de la composición de aditivo en la composición lubricante (compuesto de organomolibdeno, difenilamina alquilada y tiadiazol)**

La tabla a continuación compara ejemplos de las composiciones de aditivo de la invención (Ejemplos 2, 3, 5 y 6) con ejemplos de la patente de EE.UU. 5.840.672 (Ejemplos comparativos 1 y 4) que utilizan un isobutileno sulfurizado en lugar de un compuesto de azufre.

Todas las pruebas se realizaron generalmente según los métodos de prueba de ASTM designados entre paréntesis a continuación.

ES 2 656 777 T3

	1	2	3	4	5	6
Organomolibdeno (Molyvan® 855)	0,16	0,16	0,16	0,40	0,40	0,40
Difenilamina alquilada (Vanlube® 81)	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Isobutileno sulfurizado (Vanlube® SB)	0,40	-	-	0,40	-	-
Tiadiazol (Vanlube® 871)	-	0,40	0,93	-	0,40	0,93
Dispersante TC 9596A 91-4284	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Aceite de base (mezcla de base del grupo II)	94,24	94,24	93,71	94,00	94,00	93,47
Prueba de depósitos TEOST	74,4	61,5				
Corrosión del cobre, 24 h a 121 °C-(ASTM D-130)	4a	3b				
Tiempo de inducción de la oxidación (en minutos) de aceites lubricantes por calorimetría diferencial de barrido a presión (PDSC), 500 psi a 210 °C-(ASTM D6186)						
Serie 1	11,6	15,9	13,9			
Serie 2	14,3	12,5	12,4			
Serie 3	17,1	13,9	9,8			
Serie 4	14,8	12,8	13,8			
Serie 5	15,6	-	-			
Serie 6	12,2	-	-			
Promedio (min)	14,3	13,8	12,5			
Captación de oxígeno por película fina T-1000 - TFOUT en minutos - (ASTM D4742)						
	160	117	470			
	172	230	530			
	-	185	-			
Promedio, minutos	166	177	500			
Falex T-999 N.º 1 a baja presión a 20 lb (9,1 kg), 90 minutos						
Coeficiente de fricción: a 90 minutos				0,0220 0,0160	0,0150	0,0075

Los Ejemplos 2 y 3 muestran una reducción en los depósitos y propiedades antioxidativas mejoradas con respecto al Ejemplo comparativo 1. Los Ejemplos 5 y 6 muestran una reducción del coeficiente de fricción con respecto al Ejemplo comparativo 4.

**Tabla 2 - Prueba de la composición de aditivo en la composición lubricante (compuesto de organomolibdeno, difenilamina alquilada y ditiocarbamato)**

La tabla a continuación compara ejemplos de las composiciones de aditivo de la invención (Ejemplos 8, 10 y 11) con ejemplos de la patente de EE.UU. 5.840.672 (Ejemplos comparativos 7 y 9) que utilizan un isobutileno sulfurizado en lugar de un compuesto de azufre.

5

Todas las pruebas se realizaron generalmente según los métodos de prueba de ASTM designados entre paréntesis a continuación.

	7	8	9	10	11
Organomolibdeno (Molyvan®855)	0,16	0,16	0,40	0,40	0,40
Difenilamina alquilada (Vanlube® 81)	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Isobutileno sulfurizado (Vanlube® 81 SB)	0,40	-	0,40	-	-
Metilbis(dibutil)ditiocarbamato (Vanlube® 7723)	-	0,40	-	0,40	0,93
Dispersante TC 9596A 91-4284	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Aceite de base (mezcla de base del grupo II)	94,24	94,24	94,00	94,00	93,47
Corrosión del cobre, 24 h a 121 °C - (ASTM D-130)	4a	3b			
Captación de oxígeno por película fina T-1000 - TFOUT en minutos - (ASTM D4742)					
	160	190			
	172	186			
Promedio, minutos	166	188			
Falex T-999 N.º 1 a baja presión a 20 lb (9,1 kg), 90 minutos					
Coeficiente de fricción: a 90 minutos			0,0220/ 0,0160	0,0065	0,0006

El Ejemplo 8 muestra propiedades de corrosión del cobre mejoradas con respecto al Ejemplo comparativo 7. Los Ejemplos 10 y 11 muestran propiedades de fricción mejoradas con respecto al Ejemplo comparativo 10.

10

**Tabla 3 - Prueba de la composición de aditivo en la composición lubricante (compuesto de organomolibdeno, difenilamina alquilada y ditiocarbamato)**

Las composiciones de aditivo de la invención se añadieron a un aceite de base estándar (5W-20) para formar ejemplos de la composición lubricante de la invención (Ejemplos 20-23) y se compararon con composiciones lubricantes que no contenían los tres componentes de las composiciones de aditivo de la invención. (Las cifras a continuación son en % en peso, excepto donde se indique de otro modo)

15

Compuesto	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
Aceite de base (GF-4 5W-20)	100	99,10	99,0	98,5	97,61	98,11	97,5	97,34	97,05	96,61	96,61
Molyvan® 855		0,90			0,89	0,89		0,16	0,45	0,89	
Vanlube® AZ (50 % activo)			1,0			1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	
Vanlube SL				1,5	1,5		1,5	1,5	1,5	1,5	



ES 2 656 777 T3

Compuesto	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
Premezcla de Molyvan® 855 (26,3 % en moles) Vanlube® AZ (29,5 % en moles) Vanlube® SL (44,2 % en moles)											3,39
ppm de Mo	0	702	0	0	703	703	0	126	355	703	703
<b>TEOST MHT-4</b>											
Depósito sobre varilla, mg				66,9	58,2	94,0					
Depósitos totales, mg	105,5	99,7	81,3				37,4	31,6	29,5	25,1	28,8

Molyvan® 855 (complejo de organomolibdeno de amida orgánica)

Vanlube® AZ (diamilditiocarbamato de cinc)

Vanlube® SL (difenilamina alquilada)

5 TEOST MHT-4 - Simulación de termo-oxidación de aceite de motor - temperatura moderadamente alta (un procedimiento autorizado por la ASTM)

El Ejemplo 23 es similar al Ejemplo 22, pero cada uno de los componentes se mezclaron previamente juntos antes de su adición al aceite de base.

10 Cada una de las composiciones lubricantes anteriores se sometió a condiciones de TEOST MHT-4, es decir, exposición durante 24 horas a 285 °C. Como puede apreciarse de los datos anteriores, la combinación de 3 componentes de un compuesto de organomolibdeno; una difenilamina alquilada y un compuesto de azufre dio una disminución inesperada en los depósitos totales basándose en los resultados de los componentes solos o en composiciones de 2 componentes.

REIVINDICACIONES

1. Una composición lubricante que comprende una cantidad principal de aceite de base y una cantidad secundaria de una composición de antioxidante que comprende:

(1) 0,10-2,0% en peso de un compuesto de organomolibdeno preparado haciendo reaccionar:

- 5 (a) 1,0 mol de aceite graso que tiene 12 o más átomos de carbono;  
 (b) 1,0 a 2,5 moles de dietanolamina; y  
 (c) una fuente de molibdeno suficiente para dar 0,1 a 12,0 por ciento de molibdeno basado en el peso del complejo, siendo la reacción llevada a cabo a 70 ° a 160 °C;

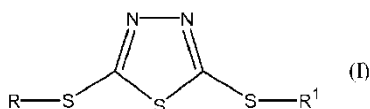
(2) 0,10-2,0% en peso de una difenilamina alquilada que es

- 10 (a) una difenilamina alquilada secundaria de fórmula X-NH-Y, en la que X e Y representan cada uno independientemente un grupo fenilo sustituido o sin sustituir en el que los sustituyentes para el grupo fenilo están seleccionados del grupo que consiste en grupos alquilo que tienen 1 a 20 átomos de carbono, grupos alquilarilo, hidroxilo, carboxi y grupos nitro y al menos uno de los grupos fenilo está sustituido con un grupo alquilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono; o

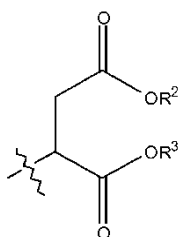
- 15 (b) el producto de reacción de N-fenil-bencenammina y 2,4,4-trimetilpenteno; y

(3) 0,20-2,5 % en peso de un compuesto de azufre seleccionado del grupo que consiste en:

(a) tiadiazol de fórmula (I):

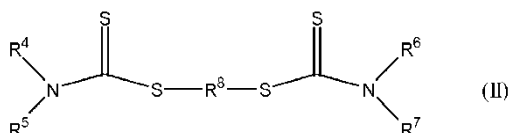


- 20 en la que R y R<sup>1</sup> están seleccionados independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, hidroxialquilo, alquiltio, fenilalquilo, fenilalquilo alquilado, residuo de terpeno y residuo de ácido maleico de fórmula



- 25 en la que R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> están seleccionados independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilo de cadena ramificada o lineal y grupos alifáticos cíclicos, en la que al menos uno de R y R<sup>1</sup> no es hidrógeno;

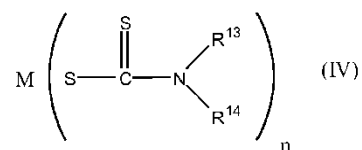
(b) ditiocarbamato de fórmula (II),



en la que

- 30 R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son iguales o diferentes y son grupos hidrocarbilo que tienen 1 a 13 átomos de carbono; y R<sup>8</sup> es un grupo alifático tal como grupos alquilenos lineales y ramificados que contienen 1 a 8 carbonos; y

(c) un ditiocarbamato metálico de fórmula (IV)



en la que R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> representan grupos alquilo de cadena ramificada y lineal que tienen 1 a 8 átomos de carbono, M es un catión metálico y n es un número entero basado en la valencia del catión metálico,

en la que el % en peso se basa en el peso total de la composición.

- 5 2. La composición lubricante de la reivindicación 1, en la que la cantidad de (1) es del 0,15-1,0 % en peso, la cantidad de (2) es del 0,20 - 1,5 % en peso y la cantidad de (3) es del 0,40 - 1,0 % en peso, basado en el peso total de la composición.
3. La composición lubricante de la reivindicación 1, en la que R y R<sup>1</sup> del compuesto de tiazol (I) están seleccionados independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, residuo de terpeno y residuo de ácido maleico.
- 10 4. La composición lubricante de la reivindicación 1, en la que:
- la difenilamina alquilada es un producto de reacción de N-fenil-bencenammina y 2,4,4-trimetilpenteno; y
- el compuesto de azufre es uno del grupo que consiste en éster (4,5-dihidro-5-tioxo-1,3,4-tiadiazol-2-il)tio-bis(2-etilhexílico) de ácido butanodioico, metilen-bis-dibutilditiocarbamato y ditiocarbamato de cinc.
- 15 5. La composición lubricante de la reivindicación 15 que comprende además modificadores de la fricción, antioxidantes y/o inhibidores de la corrosión del cobre adicionales.
6. La composición lubricante de la reivindicación 1, en la que el tiadiazol (3.a) de fórmula (I) comprende éster ((4,5-dihidro-5-tioxo-1,3,4-tiadiazol-2-il)tio-bis(2-etilhexílico) de ácido butanodioico.
7. La composición lubricante de la reivindicación 1, en la que el ditiocarbamato (3.b) comprende metilen-bis-dibutilditiocarbamato.
- 20 8. La composición lubricante de la reivindicación 1, en la que el ditiocarbamato metálico (3.c) comprende ditiocarbamato de cinc.
9. La composición lubricante de la reivindicación 1, en la que la difenilamina alquilada comprende el producto de reacción de N-fenil-bencenammina y 2,4,4-trimetilpenteno.