

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 767 353**

51 Int. Cl.:

C10M 133/12 (2006.01)

C10N 10/04 (2006.01)

C10N 10/10 (2006.01)

C10M 135/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.08.2016 PCT/US2016/045157**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.02.2017 WO17030785**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.08.2016 E 16837483 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2019 EP 3334809**

54 Título: **Aditivo para composiciones lubricantes que comprende un compuesto de organomolibdeno y un triazol derivatizado**

30 Prioridad:

14.08.2015 US 201562205240 P

14.08.2015 US 201562205250 P

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

17.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

PATEL, MIHIR y
GATTO, VINCENT, J.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 767 353 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 para composiciones lubricantes que comprende un compuesto de organomolibdeno y un triazol derivatizado

5 La invención describe una nueva composición que es eficaz para reducir la corrosión de Cu y Pb de aceites de motor que contienen niveles elevados de compuestos de órgano-molibdeno a la vez que también mantiene una protección eficaz de sellos de fluoroelastómero utilizados en motores de combustión. La invención también describe nuevas composiciones de aceite de motor que contienen niveles elevados de molibdeno que son resistentes a la corrosión de Cu y Pb y compatibles con sellos de fluoroelastómero. La invención también describe un procedimiento para reducir la corrosión de Cu y Pb en aceites de motor formulados con niveles elevados de compuestos de órgano-molibdeno a la vez que también mantienen la compatibilidad con sellos de fluoroelastómero.

10 La composición comprende (A) un compuesto de órgano-molibdeno y (B) un derivado de difenilamina alquilada de 1,2,4-triazol.

15 Las nuevas composiciones de aceite de motor comprenden: (A) un compuesto de órgano-molibdeno, (B) un derivado de difenilamina alquilada de triazol y (C) uno o más aceites base, y, opcionalmente, (D) uno o más aditivos seleccionados del grupo que incluye antioxidantes, dispersantes, detergentes, aditivos antidesgaste, aditivos de presión extrema, modificadores de la fricción, inhibidores de herrumbre, inhibidores de corrosión, agentes de hinchamiento de sellos, agentes antiespumantes, depresores del punto de fluidez y modificadores del índice de viscosidad.

20 El procedimiento para reducir la corrosión de Cu y Pb mientras se mantiene la compatibilidad con sellos de fluoroelastómero implica añadir (A) y (B), ya sea como una mezcla, como componentes individuales o como una mezcla o componentes individuales en combinación con los aditivos opcionales descritos en (D), a un aceite de motor lubricante que se ha determinado que es corrosivo para Cu y/o Pb, realizándose la determinación según el ensayo de corrosión en banco a alta temperatura ASTM D 6594 cuando B no está presente. Un aceite corrosivo para el Cu es aquel del que se informa al final del ensayo un aumento del nivel de Cu en el aceite usado superior a un máximo de 20 ppm para la especificación CJ-4 de diésel de servicio pesado. Un aceite corrosivo para Pb es aquel del que se informa al final del ensayo un aumento del nivel de Pb en el aceite usado superior a un máximo de 120 ppm para la especificación CJ-4 de diésel de servicio pesado.

Descripción de la técnica anterior

35 Las solicitudes de Estados Unidos 20100173808 y 20080200357 describen el uso de triazoles derivatizados, pero no está presente ni se menciona el molibdeno. La solicitud de Estados Unidos 20040038835 describe triazoles derivatizados, pero no enseña la importancia de su compatibilidad con sellos de fluoroelastómero. La patente de Estados Unidos 5580482 describe triazoles derivatizados que se utilizan en aceites de éster de triglicéridos, pero no se menciona ni está presente el molibdeno. El documento US 2015/0133352 A1 divulga la combinación de ésteres de molibdeno y Vanulube 887E, un derivado de toliltriazol.

40 La importancia de los fluoroelastómeros (también conocidos como Viton®, una marca registrada de Dupont) en aplicaciones automotrices se divulga en la solicitud de Estados Unidos 2012/0258896. La patente de Estados Unidos 6.723.685 enseña que determinados aditivos de lubricantes que contienen nitrógeno pueden contribuir a la degradación de sellos de fluoroelastómero a lo largo del tiempo.

Sumario de la invención

50 Según un primer aspecto de la invención, se proporciona una composición lubricante tal como se define en la reivindicación 1. La composición lubricante comprende una cantidad principal de un aceite base lubricante, y (A) un compuesto de órgano-molibdeno que proporciona un contenido total de molibdeno de 50 ppm a 800 ppm en la composición lubricante y (B) un derivado de difenilamina alquilada de 1,2,4-triazol presente en una cantidad del 0,01-5,0% en peso de la composición lubricante.

55 Según un segundo aspecto de la invención, se proporciona una composición de aditivo para su uso con una composición de aceite lubricante tal como se define en la reivindicación 8. La composición de aditivo comprende (A) una composición de órgano-molibdeno y (B) un derivado de difenilamina alquilada de 1,2,4-triazol, en la que la proporción de (A):(B) basada en la cantidad de molibdeno en peso y la cantidad de derivado de 1,2,4-triazol en peso es de 0,001:1 a 20:1.

60 Según un tercer aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para reducir la corrosión de cobre y plomo a alta temperatura en un aceite de motor diésel de servicio pesado que comprende entre 50 ppm y 800 ppm de molibdeno tal como se define en la reivindicación 12. El procedimiento comprende la etapa de añadir al aceite de motor un derivado de difenilamina alquilada de 1,2,4-triazol a entre el 0,05% y el 3,0% en peso del aceite de motor.

65

Se sabe que el uso de compuestos de órgano-molibdeno en lubricantes proporciona una serie de propiedades beneficiosas que incluyen protección contra la oxidación, control de depósitos, protección contra el desgaste y reducción de la fricción para lograr un rendimiento económico del combustible mejorado. En general existen dos clases de compuestos de molibdeno que se utilizan para lograr estos beneficios. Son los compuestos de órgano-molibdeno que contienen azufre, de los que los ditiocarbamatos de molibdeno y los compuestos de órgano-molibdeno trinucleares son los más conocidos, y los compuestos de órgano-molibdeno desprovistos de azufre, de los que los ésteres de órgano-molibdato y los carboxilatos de molibdeno son los más conocidos. Estos productos proporcionan beneficios valiosos a los lubricantes, pero también tienen limitaciones. La principal limitación es que tienden a ser corrosivos para Cu y Pb en aceites de motor, principalmente aceites de motor diésel de servicio pesado. La corrosión para aceites de motor diésel se determina utilizando el ensayo de corrosión en banco a alta temperatura ASTM D 6594. Los aceites serán deficientes con respecto a la corrosión de Cu si el aceite usado después del ensayo presenta un aumento del nivel de Cu superior a 20 ppm. Los aceites serán deficientes con respecto a la corrosión de Pb si el aceite usado al final del ensayo presenta un aumento del nivel de Pb superior a 120 ppm. Este problema de corrosión ha limitado el nivel de compuestos de órgano-molibdeno que pueden utilizarse en lubricantes, especialmente en aceites de motor diésel de servicio pesado. Según el tipo de compuesto de molibdeno seleccionado, el Cu, el Pb o ambos pueden ser problemáticos en lo que respecta a su corrosión. Por lo tanto, se utilizan niveles muy bajos de compuestos de órgano-molibdeno, y a veces ninguno en absoluto, en determinadas formulaciones de aceite de motor diésel de servicio pesado para superar el ensayo ASTM D 6594. Esto tiende a ser una limitación importante en la formulación de aceites de motor para el cárter, especialmente aceites para motor diésel de servicio pesado, dado que los compuestos de molibdeno pueden ser de mucho valor para mejorar las otras propiedades mencionadas anteriormente. Por lo tanto, existe la necesidad de reducir la corrosión de Cu y Pb de compuestos de órgano-molibdeno cuando se utilizan en aceites de motor, y especialmente en formulaciones de aceite de motor diésel de servicio pesado. Específicamente, existe la necesidad de superar el ensayo de corrosión en banco a alta temperatura ASTM D 6594 para la corrosión de Cu y Pb en formulaciones de aceite de motor que contienen altos niveles de compuestos de órgano-molibdeno.

Se ha informado de que determinadas tecnologías reducen la corrosión de Pb según la norma ASTM D 6594. Por ejemplo, la solicitud de patente de Estados Unidos 2004/0038835 muestra que determinados desactivadores de metales de derivados de alquilamina de 1,2,4-triazol son eficaces para reducir la corrosión de Pb cuando hay presencia de determinados aditivos a base de glicerol y compuestos de azufre en el aceite de motor. Sin embargo, esta solicitud no explica los efectos de la corrosión de Cu o el efecto que estos derivados de alquilamina de 1,2,4-triazol tienen sobre la compatibilidad con sellos de fluoroelastómero.

En la presente solicitud de patente se muestra que determinados derivados de alquilamina de 1,2,4-triazol, aunque a veces son eficaces para reducir la corrosión de Cu y/o Pb, son aditivos deficientes para aceites de motor porque carecen de compatibilidad con sellos de fluoroelastómero (véase el ejemplo 2C en comparación con 2A, y el ejemplo 2F en comparación con 2B). La compatibilidad del aceite de motor con sellos de fluoroelastómero típicos se evalúa según el procedimiento descrito en la norma ASTM D7216. El FKM es uno de los materiales de sellado de fluoroelastómero típicos que se utilizan en aplicaciones automotrices en contacto con aceite de motor. La compatibilidad del fluoroelastómero se evalúa determinando los cambios en la dureza y las propiedades de tracción cuando los especímenes de elastómero se sumergen en el lubricante de ensayo durante $336 \pm 0,5$ horas a 150°C . Las propiedades de tracción y la dureza de los elastómeros se evalúan según el procedimiento descrito en las normas ASTM D471 y ASTM D2240, respectivamente. La especificación ILSAC GF-5 limita los cambios en las propiedades de tensión y la dureza a (-65, +10) y (-6, +6), respectivamente. No obstante, cualquier efecto negativo significativo sobre la compatibilidad con el sello se considera problemático en las formulaciones de aceite de motor. Por lo tanto, existe la necesidad no solo de cumplir con los límites de la especificación, sino también de no mostrar daños o cambios significativos según la norma ASTM D7216 cuando hay presencia de un nuevo aditivo.

La presente invención proporciona composiciones y procedimientos para lograr estos objetivos. Específicamente, la presente invención proporciona composiciones y procedimientos para reducir la corrosión de Cu y Pb, determinada según la norma ASTM D 6594, en aceites de motor formulados con altos niveles de molibdeno, a la vez que se mantiene aún la compatibilidad, o la neutralidad, con respecto a la degradación del sello de fluoroelastómero.

Incluso pequeñas mejoras en la protección contra la corrosión de Cu y Pb en presencia de compuestos de órgano-molibdeno serían de gran valor en formulaciones avanzadas de aceite de motor. Por ejemplo, incluso la capacidad de aumentar el nivel de molibdeno de 0-25 ppm a 75-200 ppm en una formulación de aceite de motor diésel de servicio pesado terminada permitiría el uso de molibdeno para controlar mejor la oxidación, los depósitos y el desgaste.

La presente invención permite el uso de niveles significativamente más elevados de compuestos de órgano-molibdeno (al menos hasta 320 ppm, y posiblemente hasta 800 ppm) en formulaciones de aceite de motor que se requiere que superen el ensayo de corrosión en banco a alta temperatura ASTM D 6594. Además, la corrosividad de las formulaciones de aceite de motor también se evaluó modificando la temperatura y la duración del ensayo utilizado según la norma ASTM D 6594, utilizando una temperatura más alta y una duración del ensayo más corta en comparación con la norma ASTM D 6594. Estos incluyen principalmente aceites para motores diésel de servicio pesado. No obstante, la invención debería tener utilidad en cualquier formulación de aceite de motor en la que la corrosión de Cu y Pb pueda ser un problema. Otros ejemplos incluyen aceites para motores de automóviles de pasajeros, aceites diésel marinos, aceites diésel para ferrocarriles, aceites para motores de gas natural, aceites para

coches de carreras, aceites para motores híbridos, gasolina turboalimentada y aceites para motores diésel, aceites para motores utilizados en motores equipados con tecnología de inyección directa, y motores de combustión interna de dos y de cuatro tiempos.

5 La presente invención proporcionará la capacidad de utilizar niveles más elevados de órgano-molibdeno en aceites de motor diésel de servicio pesado para solucionar una diversidad de posibles problemas de rendimiento, incluidos un mejor control de la oxidación, mejor control de depósitos, mejor protección contra el desgaste, reducción de la fricción y mejoras en la economía del combustible y la robustez general y la durabilidad del lubricante.

10 La presente invención puede representar una forma muy rentable de proporcionar un pequeño aumento en el contenido de molibdeno de aceites de motor diésel de servicio pesado. La mayor parte de los aceites diésel de servicio pesado actuales no contienen molibdeno, o si lo hacen es en niveles muy bajos (inferiores a 50 ppm). La presente invención podría permitir el uso de 50 a 800 ppm, preferentemente 75-320 ppm de molibdeno de una forma muy rentable. Con esta tecnología son posibles niveles superiores de molibdeno, pero a un coste superior.

15 Componente A - Compuestos de órgano-molibdeno

El componente A puede ser un compuesto de órgano-molibdeno que contiene azufre o un compuesto de órgano-molibdeno desprovisto de azufre.

20 El compuesto de órgano-molibdeno que contiene azufre puede ser mono-, di-, tri- o tetra-nuclear tal como se describe en la patente de Estados Unidos 6723685. Se prefieren los compuestos de órgano-molibdeno que contienen azufre dinucleares y trinucleares. De forma más preferida, el compuesto de órgano-molibdeno que contiene azufre se selecciona del grupo que consiste en ditiocarbamatos de molibdeno (MoDTC), ditiolfosfatos de molibdeno (MoDTP),
25 ditiolfosfinatos de molibdeno, xantatos de molibdeno, tioantatos de molibdeno y sulfuros de molibdeno y mezclas de los mismos.

Los compuestos de órgano-molibdeno que contienen azufre que pueden utilizarse incluyen compuestos trinucleares de molibdeno-azufre tal como se describen en la memoria descriptiva de la patente europea EP 1 040 115 y la patente
30 de Estados Unidos 6232276, ditiocarbamatos de molibdeno tal como se describen en las patentes de Estados Unidos 4098705, 4178258, 5627146 y la solicitud de patente de Estados Unidos 20120264666, ditiocarbamatos de oximolibdeno sulfurados tal como se describen en las patentes de Estados Unidos 3509051 y 6245725, ditiocarbamatos de oxisulfuro de molibdeno tal como se describen en las patentes de Estados Unidos 3356702 y 5631213, ditiocarbamatos de molibdeno altamente sulfurados tal como se describen en la patente de Estados Unidos 7312348, ditiocarbamatos de oxisulfuro de molibdeno altamente sulfurados tal como se describen en la patente de Estados Unidos 7524799, complejos de imina y ditiocarbamato de molibdeno tal como se describen en la patente de Estados Unidos 7229951, dialquilditiolfosfatos de molibdeno tal como se describen en las patentes japonesas 62039696 y 10121086 y las patentes de Estados Unidos 3840463, 3925213 y 5763370, ditiolfosfatos de oximolibdeno sulfurados tal como se describen en la patente japonesa 2001040383, ditiolfosfatos de molibdeno oxisulfurados tal como se describen en las patentes japonesas 2001262172 y 2001262173 y fosforoditiolatos de molibdeno tal como se describen en la patente de Estados Unidos 3446735.

Además, los compuestos de órgano-molibdeno que contienen azufre pueden ser parte de un dispersante de aceite lubricante tal como se describe en las patentes de Estados Unidos 4239633, 4259194, 4265773 y 4272387, o parte
45 de un detergente de aceite lubricante tal como se describe en la patente de Estados Unidos 4832857.

Los ejemplos de compuestos comerciales de órgano-molibdeno que contienen azufre que pueden utilizarse incluyen MOLYVAN 807, MOLYVAN 822 y MOLYVAN 2000, y MOLYVAN 3000, fabricados por Vanderbilt Chemicals, LLC, y SAKURA-LUBE 165 y SAKURA-LUBE 515, fabricados por Adeka Corporation, e Infineum C9455, fabricado por Infineum International Ltd.

El nivel de tratamiento del compuesto de órgano-molibdeno que contiene azufre en las composiciones de aceite de motor puede ser cualquier nivel que dé como resultado la corrosión de Cu y/o Pb, determinada según el ensayo de corrosión en banco a alta temperatura ASTM D 6594. Los niveles de tratamiento reales pueden variar de 25 a 1000
55 ppm de molibdeno metálico y variarán en función de la cantidad de los componentes B y C, los aditivos de aceite de motor presentes en la formulación y el tipo de aceite base utilizado en el lubricante terminado. Los niveles preferidos de órgano-molibdeno que contiene azufre son de 50 a 500 ppm de molibdeno metálico y los niveles más preferidos son de 75 a 350 ppm de molibdeno metálico.

Los compuestos de órgano-molibdeno desprovistos de azufre que se pueden utilizar incluyen complejos de organoamina con molibdeno tal como se describen en la patente de Estados Unidos 4692256, complejos de glicol-molibdato tal como se describen en la patente de Estados Unidos 3285942, molibdeno-imida tal como se describe en la solicitud de patente de Estados Unidos 20120077719, complejos de organoamina y organopolioil con molibdeno tal como se describen en la patente de Estados Unidos 5143633, compuestos de órgano-molibdeno desprovistos de azufre con alto contenido de molibdeno tal como se describen en las patentes de Estados Unidos 6509303, 6645921 y 6914037, complejos de molibdeno preparados haciendo reaccionar un aceite graso, dietanolamina y una fuente de

molibdeno tal como se describen en la patente de Estados Unidos 4889647; un complejo de órgano-molibdeno preparado a partir de ácidos grasos y 2-(2-aminoetil)aminoetanol tal como se describe en la patente de Estados Unidos 5137647, molibdeno-3,3-dioxacicloalcanos sustituidos con 2,4-heteroátomos tal como se describen en la patente de Estados Unidos 5412130 y carboxilatos de molibdeno tal como se describen en las patentes de Estados Unidos 3042694, 3578690 y RE30642.

Además, los compuestos de órgano-molibdeno desprovistos de azufre pueden formar parte de un dispersante de aceite lubricante tal como se describe en las patentes de Estados Unidos 4176073, 4176074, 4239633, 4261843 y 4324672, o pueden formar parte de un detergente de aceite lubricante tal como se describe en la patente de Estados Unidos 4832857.

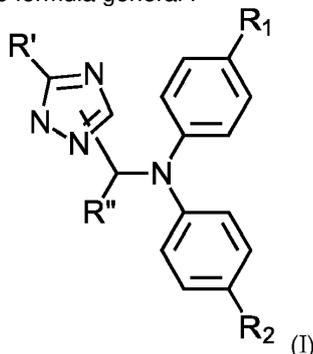
Los ejemplos de compuestos comerciales de órgano-molibdeno desprovistos de azufre que pueden utilizarse incluyen MOLYVAN 855, fabricado por Vanderbilt Chemicals, LLC, SAKURA-LUBE 700, fabricado por Adeka Corporation, y HEX-CEM con el 15% de molibdeno, fabricado por OM Group Americas, Inc.

El nivel de tratamiento del compuesto de órgano-molibdeno desprovisto de azufre en las composiciones de aceite de motor puede ser cualquier nivel que dé como resultado la corrosión de Cu y/o Pb, determinada según el ensayo de corrosión en banco a alta temperatura de la norma ASTM D 6594. Los niveles de tratamiento reales pueden variar de 25 a 1000 ppm de molibdeno metálico y variarán en función de la cantidad de los componentes A y C, los aditivos de aceite de motor presentes en la formulación y el tipo de aceite base utilizado en el lubricante terminado. Los niveles preferidos de órgano-molibdeno desprovisto de azufre son de 50 a 500 ppm de molibdeno metálico y los niveles más preferidos son de 75 a 350 ppm de molibdeno metálico.

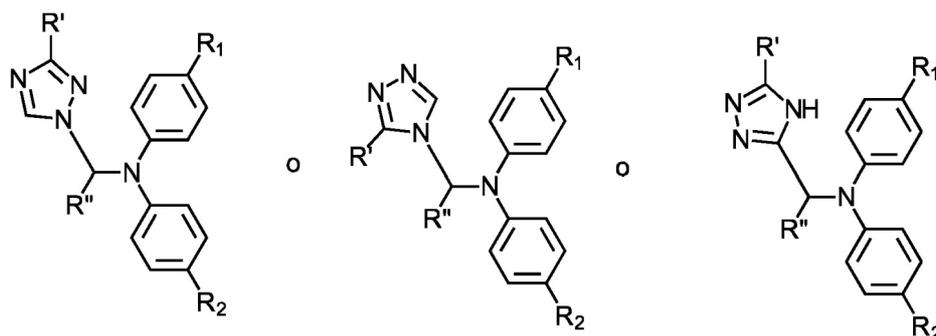
Componente B - Derivados de difenilamina alquilada de triazol

Las características clave de los derivados de difenilamina alquilada de triazoles es que no son toluotriazoles derivatizados o benzotriazoles derivatizados, y tampoco son derivados de alquilamina de triazoles. Esta es una distinción importante en su capacidad para actuar como inhibidores de la corrosión eficaces cuando están en presencia de compuestos de órgano-molibdeno sin mostrarse perjudiciales para los sellos de fluoroelastómero. Se cree que los derivados de difenilamina alquilada de triazoles de la presente invención son más eficaces por dos motivos. En primer lugar, debido a la ausencia de un anillo aromático condensado, se convierten en inhibidores de la corrosión más eficaces. En segundo lugar, debido a la ausencia de una alquilamina, no son perjudiciales, o se consideran neutros, para los sellos de fluoroelastómero. La combinación de estos dos atributos en una molécula es novedosa.

Los derivados de difenilamina alquilada de triazol se preparan a partir de 1,2,4-triazol (triazol), una fuente de formaldehído y difenilamina alquilada por medio de la reacción de Mannich. Estas reacciones se describen en la patente de Estados Unidos 4.734.209, en la que la difenilamina alquilada se reemplaza por varias aminas secundarias, y en la patente de Estados Unidos 6.184.262, en la que el triazol se reemplaza por benzotriazol o toluotriazol. El agua es un subproducto de la reacción. La reacción puede llevarse a cabo en un disolvente orgánico volátil, en aceite diluyente o en ausencia de un diluyente. Cuando se utiliza un disolvente orgánico volátil, el disolvente se elimina en general por destilación después de completar la reacción. Se puede utilizar un ligero exceso estequiométrico del 1,2,4-triazol, la fuente de formaldehído o la difenilamina alquilada sin que esto afecte negativamente a la utilidad del producto final aislado. Los derivados de triazol son de fórmula general I



en la que R' y R'' se seleccionan independientemente de entre hidrógeno o alquilo inferior, R1 y R2 se seleccionan independientemente de entre alquilo que tiene hasta 12 átomos de carbono o fenilalquilo, o mezclas de los mismos. Los derivados de triazol de fórmula I también pueden estar representados por las estructuras químicas discretas siguientes, en las que se describe cada isómero posible:



Se entiende que al preparar estos derivados de difenilamina alquilada de triazol, son posibles muchos isómeros posibles de los derivados. A continuación se presentan otras formas posibles de nombrar estas moléculas en las que R' y R'' son hidrógeno, y R1 y R2 son alquilo:

- 5
1H-1,2,4-triazol-1-metanamina, N,N-bis(4-alquilfenil)-
N,N-bis(4-alquilfenil)-((1,2,4-triazol-1-il)metil)amina
10 N,N-bis(4-alquilfenil)aminometil-1,2,4-triazol
N,N-bis(4-alquilfenil)-((1,2,4-triazol-1-il)metil)amina
Bis(4-alquilfenil)(1H-1,2,4-triazol-1-ilmetil)amina
15 N,N-bis(4-alquilfenil)-1H[(1,2,4-triazol-1-il)metil]amina
N,N-bis(4-alquilfenil)-[(1,2,4-triazol-1-il)metil]amina
20 N,N-bis(4-alquilfenil)-1,2,4-triazol-1-ilmetanamina

La porción de difenilamina alquilada de los derivados de triazol puede estar propilada, butilada, pentilada, hexilada, heptilada, octilada, nonilada, decilada, undecilada, dodecilada, tridecilada, tetradecilada, pentadecilada y hexadecilada. Los grupos alquilo pueden ser de naturaleza lineal, ramificada o cíclica. Preferentemente, la porción de difenilamina alquilada del derivado de triazol está butilada, octilada o nonilada. Los ejemplos incluyen:

- 1-[(4-butilfenil)(fenil)aminometil]triazol
1-[(4-octilfenil)(fenil)aminometil]triazol
30 1-[di-(4-butilfenil)aminometil]triazol
1-[di-(4-octilfenil)aminometil]triazol
35 1-[(4-nonilfenil)(fenil)aminometil]triazol
1-[di-(4-nonilfenil)aminometil]triazol
40 1-[(4-butilfenil)(4-octilfenil)aminometil]triazol

También se contempla una mezcla de moléculas descrita como 1-[di-(4-butil/octilfenil)aminometil]triazol, que comprende una mezcla de 1-[(4-butilfenil)(fenil)aminometil]triazol, 1-[(4-octilfenil)(fenil)aminometil]triazol, 1-[di-(4-butilfenil)aminometil]triazol, 1-[di-(4-octilfenil)aminometil]triazol y 1-[(4-butilfenil)(4-octilfenil)aminometil]triazol.

- 45 Son particularmente preferidos los derivados de difenilamina alquilada de triazol que son derivados de difenilamina octilada o alquilada con un alquilo superior de triazol (por ejemplo, nonilada, decilada, undecilada, dodecilada, tridecilada, tetradecilada, pentadecilada, hexadecilada). Los grupos alquilo pueden ser de naturaleza lineal, ramificada o cíclica. Preferentemente, la molécula novedosa es 1-[di-(4-octilfenil)aminometil]triazol o 1-[di-(4-nonilfenil)aminometil]triazol. Sin embargo, se espera que una molécula que tiene al menos un grupo fenilo que está octilado o alquilado con un alquilo superior, pudiendo estar alquilado el otro grupo fenilo con alquilo C7 o inferior, tal como alquilo C4, también sería eficaz. Por ejemplo, también se contempla una mezcla de moléculas descritas tales como 1-[di-(4-butil/octilfenil)aminometil]triazol, que comprende una mezcla de 1-[(4-butilfenil)(fenil)aminometil]triazol, 1-[(4-octilfenil)(fenil)aminometil]triazol, 1-[di-(4-butilfenil)aminometil]triazol, 1-[di-(4-octilfenil)aminometil]triazol y 1-[(4-butilfenil)(4-octilfenil)aminometil]triazol. En los casos en los que la molécula o la mezcla de moléculas está presente

en una composición lubricante, puede ser que la cantidad eficaz de la mezcla de moléculas se base en la proporción octilada o alquilada con un alquilo superior que está presente.

5 El nivel de tratamiento del derivado de difenilamina alquilada de triazol en las composiciones de aceite de motor puede ser cualquier nivel necesario para reducir la corrosión de Cu y Pb, o cualquier nivel necesario para superar el ensayo de corrosión en banco a alta temperatura ASTM D 6594 para Cu y Pb cuando el componente A por sí mismo no lo supera. Un intervalo práctico es del 0,01% en peso al 5,0% en peso. Los intervalos preferidos son del 0,05% en peso al 3,0% en peso. Un intervalo más preferido es del 0,1% en peso al 2% en peso. Se entiende que, debido a que los derivados de difenilamina alquilada de triazol de la presente invención no son perjudiciales para los sellos de elastómero, pueden utilizarse a niveles muy elevados sin que tengan un efecto negativo sobre la formulación de aceite de motor.

Componente C - Aceites base

15 Se pueden usar aceites base minerales y sintéticos, incluidos cualquiera de los aceites base que cumplan con la categoría API para Grupos I, II, III, IV y V.

Componente D - Aditivos adicionales

20 Se seleccionan aditivos adicionales del grupo que incluyen antioxidantes, dispersantes, detergentes, aditivos antidesgaste, aditivos de presión extrema, modificadores de la fricción, inhibidores de herrumbre, inhibidores de corrosión, agentes de hinchamiento de sellos, agentes antiespumantes, depresores del punto de fluidez y modificadores del índice de viscosidad. Se puede emplear uno o más de cada tipo de aditivo. Se prefiere que los aditivos antidesgaste contengan fósforo.

25 Para un aceite de motor diésel de servicio pesado, los aditivos adicionales incluirían uno o más dispersantes, uno o más detergentes sobrebasificados con calcio o magnesio, uno o más antioxidantes, dialquilditiofosfato de cinc como aditivo antidesgaste, uno o más modificadores de la fricción orgánicos, un depresor del punto de fluidez y uno o más modificadores del índice de viscosidad. Los aditivos adicionales opcionales utilizados en los aceites para motor diésel de servicio pesado incluyen: (1) aditivos antidesgaste complementarios a base de azufre, a base de fósforo o a base de azufre y fósforo. Estos aditivos antidesgaste complementarios pueden contener metales productores de cenizas (cinc, calcio, magnesio, tungsteno y titanio, por ejemplo) o pueden no liberar cenizas, (2) antioxidantes complementarios, incluidas olefinas sulfuradas y grasas y aceites sulfurados. La lista siguiente muestra aditivos representativos que se pueden utilizar en formulaciones de aceite de motor diésel de trabajo pesado en combinación con los aditivos de la presente invención:

Difenilamina octilada

Difenilamina mixta butilada/octilada

Difenilamina nonilada

Fenil- α -naftilamina octilada

Fenil- α -naftilamina nonilada

Fenil- α -naftilamina dodecilada

Bis(di-n-butilditiocarbamato) de metileno

Ésteres alquílicos C₁₀-C₁₄ de ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocínámico,

Ésteres alquílicos C₇-C₉ de ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocínámico,

Éster iso-octílico de ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocínámico

Éster butílico de ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocínámico

Éster metílico de ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocínámico,

4,4'-Metilenbis(2,6-di-terc-butilfenol)

Monooleato de glicerol

Oleamida

Tungstato de dialquilamonio

Diamidildiocarbamato de cinc

5 Éster borato derivado del producto de reacción de un aceite graso y éster (4,5-dihidro-5-tioxo-1,3,4-tiadiazol-2-il)tio-bis(2-etilhexílico) de ácido dietanolamina-butanodioico

Éster etílico de ácido 3-[[bis(1-metiletoxi)fosfinotioil]tio]propiónico,

10 Succinatos de dialquilditiofosfato

Sales de monoalquilamina primaria de ácido dialquifosfórico

15 Derivados de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol

El procedimiento para reducir la corrosión de Cu y Pb en aceites de motor y al mismo tiempo también mantener la compatibilidad con sellos de fluoroelastómero implica añadir el componente B a un aceite de motor que no supera el ensayo de corrosión en banco a alta temperatura ASTM D 6594 para corrosión de Cu y/o Pb cuando está presente el componente A.

20 También se contempla que las combinaciones de aditivos de la presente invención sean tratamientos de calidad eficaces para formulaciones de aceite de motor diésel de servicio pesado existentes. Por ejemplo, puede desearse mejorar las propiedades antioxidantes, antidesgaste, de fricción o propiedades de control de depósitos de un aceite de motor diésel de servicio pesado comercial existente. Esto representaría una mejora en el rendimiento más allá de
25 lo que se requiere para fines de licencia comercial. En dicho caso, una mezcla de los componentes A y B permitiría el uso de altos niveles de molibdeno para lograr atributos de mayor rendimiento mientras se controla la corrosión de Cu y Pb y se mantiene también la compatibilidad con el sello de fluoroelastómero. Por lo tanto, un procedimiento para mejorar el rendimiento de un aceite de motor diésel de servicio pesado implicaría añadir al aceite de motor diésel de servicio pesado una mezcla de los componentes A y B. Además, la invención contempla un aceite de motor,
30 particularmente un aceite de motor diésel de servicio pesado, que tenga los componentes A y B presentes, estando presente cada componente como parte de la formulación del aceite del motor o como un aditivo.

La composición lubricante de la invención comprende una cantidad principal de aceite base (por ejemplo, al menos el 80%, preferentemente al menos el 85% en peso) y una composición de aditivo que comprende:

35 (A) un compuesto de órgano-molibdeno, y

(B) un derivado de difenilamina alquilada de 1,2,4-triazol.

40 (A) está presente en la composición lubricante en una cantidad que proporciona 50-800 ppm de molibdeno, preferentemente aproximadamente 75-320 ppm de molibdeno. (B) está presente en la composición lubricante en una cantidad entre el 0,01% en peso y el 5,0% en peso, preferentemente entre el 0,05 y el 3,0% en peso, y de la forma más preferida entre el 0,1% en peso y el 2,0% en peso.

45 Debe indicarse que la cantidad de derivado de difenilamina alquilada de triazol puede correlacionarse con la cantidad total de molibdeno, de forma que a cantidades de molibdeno más bajas se necesita menos derivado de difenilamina alquilada de triazol. Por ejemplo, cuando (A) proporciona entre aproximadamente 50-200 ppm de molibdeno, preferentemente aproximadamente 120 ppm de Mo, (B) está presente entre aproximadamente el 0,05 y el 0,50% en peso. Cuando (A) proporciona entre aproximadamente 250-500 ppm de molibdeno, preferentemente
50 aproximadamente 320 ppm de Mo, (B) está presente entre aproximadamente el 0,1 y el 3,0% en peso, preferentemente entre aproximadamente el 0,2 y el 2,0% en peso.

La invención también contempla un concentrado de aditivo para añadir a una composición lubricante, comprendiendo el concentrado de aditivo los componentes (A) y (B) como anteriormente, en el que la relación de (A):(B) es de 0,001:1
55 a 20:1 basada en la cantidad de molibdeno metálico con respecto a la cantidad de aditivo de 1,2,4-triazol derivatizado en peso.

60 Se han realizado intentos de tratar de reducir la corrosión del cobre y el plomo en el ensayo de corrosión en banco a alta temperatura, norma ASTM D 6594, mediante el uso de inhibidores de corrosión más tradicionales tales como tolutriazoles derivatizados (CUVAN® 303) y derivados de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (CUVAN® 826). El primero produjo una corrosión de plomo muy elevada y el segundo produjo una corrosión de cobre muy elevada. El cambio de un tolutiazol derivatizado a un triazol derivatizado proporcionó una reducción aceptable de la corrosión de plomo y de
65 cobre.

EJEMPLOS

Corrosión HTCBT (Ejemplos 1A a 1J)

5 El potencial de corrosión de estos lubricantes con respecto a metales de cobre y plomo se evaluó mediante el ensayo de corrosión en banco a alta temperatura (HTCBT) según el procedimiento de ensayo ASTM D 6594. Los detalles del procedimiento de ensayo se pueden encontrar en el libro anual de normas ASTM. Para el espécimen de ensayo se utilizaron 100 ± 2 gramos de lubricante. Se sumergieron cuatro especímenes metálicos, siendo cada uno respectivamente de cobre, plomo, estaño y bronce fosforado, en un lubricante de ensayo. El lubricante de ensayo se mantuvo a 135 °C y se burbujeó aire seco a través del mismo a 5 ± 0,5 l/h durante 1 semana. Las especificaciones API CJ - 4 para aceite de motor diésel de servicio pesado limitan la concentración de metal de cobre y plomo en el aceite oxidado según los procedimientos de ensayo ASTM D 6594 a 20 ppm como máximo y 120 ppm como máximo, respectivamente. Después del ensayo, los lubricantes se analizaron para determinar el metal Cu y Pb en el aceite utilizando la técnica analítica de plasma acoplado inductivo (ICP).

15 En las tablas 1, 2 y 3, la "mezcla base" es un aceite de motor diésel de servicio pesado totalmente formulado de grado de viscosidad SAE SAE 15W-40 que consiste en aceites base, dispersantes, detergentes, mejoradores VI, antioxidantes, agentes antidesecho, depresores del punto de fluidez y cualesquiera otros aditivos. La mezcla base se formula después adicionalmente tal como se describe en los ejemplos 1A a 1J. El derivado de alquilamina de triazol activo al 100% utilizado fue IRGAMET® 30, 1-(N,N-bis(2-etilhexil)aminometil)-1,2,4-triazol disponible de BASF Corporation. El ditiocarbamato de molibdeno utilizado fue MOLYVAN® 3000, un tiocarbamato de molibdeno al 10% en peso disponible de Vanderbilt Chemicals, LLC. El éster/amida de molibdeno utilizado fue MOLYVAN® 855, un producto de órgano-molibdeno desprovisto de azufre al 8% en peso disponible de Vanderbilt Chemicals, LLC.

25 Los resultados en la tabla 1 muestran claramente que los tres derivados de triazol son eficaces para reducir la corrosión de cobre y de plomo en el ensayo HTCBT cuando el molibdeno está presente en las formulaciones de aceite de motor diésel de servicio pesado. Los resultados también muestran que el derivado de difenilamina butilada/octilada de triazol preparado en el ejemplo P-2 es casi tan eficaz como el derivado de alquilamina de triazol para reducir la corrosión cuando está presente el molibdeno.

30

Tabla 1	1A	1B	1C	1D
Mezcla base (% en peso)	99,64	99,44	99,24	99,24
Ditiocarbamato de molibdeno (% en peso)	0,16	0,16	0,16	0,16
Éster/amida de molibdeno (% en peso)	0,2	0,2	0,2	0,2
Derivado de alquilamina de triazol activo al 100% (% en peso)		0,2		
Derivado de difenilamina dioctilada de triazol activo al 50% (% en peso) Ejemplo P-1			0,4	
Derivado de difenilamina butilada/octilada mixta de triazol activo al 50% (% en peso) Ejemplo P-2				0,4
Total (% en peso)	100	100	100	100
Mo (ppm)	320	320	320	320
ASTM D6594				
Cu (ppm) proceso 1	225	7	51	8
Cu (ppm) proceso 2	265	6	48	7
Cu (ppm) proceso 3	272	384	600	6
Pb (ppm) proceso 1	101	47	67	40
Pb (ppm) proceso 2	116	43	99	50
Pb (ppm) proceso 3	82	102	14	42

Los resultados presentados en la tabla 2 muestran claramente que cuando se utiliza un tipo de órgano-molibdeno, en este caso el éster/amida de molibdeno, el uso de derivados de trifenilamina alquilada de triazol (muestras preparadas en los ejemplos P-1 y P-2) son eficaces para reducir la corrosión de cobre o de plomo, o ambas, medida en HTCBT.

35

Tabla 2	1E	1F	1G
Mezcla base (% en peso)	99,8125	99,2	99,2
Éster/amida de molibdeno (% en peso)	0,1875	0,4	0,4

Derivado de difenilamina dioctilada de triazol activo al 50% (% en peso) Ejemplo P-1		0,4	
Derivado de difenilamina butilada/octilada mixta de triazol activo al 50% (% en peso) Ejemplo P-2			0,4
Total (% en peso)	100	100	100
Mo (ppm)	150	320	320
ASTM D6594			
Cu proceso 1	46	29	7
Cu proceso 2	405	7	8
Cu proceso 3	172	7	7
Pb proceso 1	144	48	117
Pb proceso 2	11	96	131
Pb proceso 3	140	122	112

Los resultados presentados en la tabla 3 muestran claramente que cuando se utiliza un tipo de órgano-molibdeno, en este caso el ditiocarbamato de molibdeno, el uso de derivados de trifenilamina alquilada de triazol (las muestras preparadas en los ejemplos P-1 y P-2) son eficaces para reducir la corrosión de cobre o de plomo, o ambas, medida en el HTCBT.

5

Tabla 3	1H	1I	1J
Mezcla base (% en peso)	99,85	99,28	99,28
Ditiocarbamato de molibdeno (% en peso)	0,15	0,32	0,32
Derivado de difenilamina dioctilada de triazol activo al 50% (% en peso) Ejemplo P-1		0,4	
Derivado de difenilamina butilada/octilada mixta de triazol activo al 50% (% en peso) Ejemplo P-2			0,4
TOTAL	100	100	100
Mo (ppm)	150	320	320
ASTM D6594			
Cu proceso 1	10	258	27
Cu proceso 2	402	13	28
Cu proceso 3	72	13	62
Pb proceso 1	46	5	22
Pb proceso 2	6	28	38
Pb proceso 3	44	26	14

Compatibilidad con sellos de fluoroelastómeros (Ejemplos 2A a 2H)

- 10 La compatibilidad del aceite del motor con elastómeros de sello típicos se evaluó según el procedimiento descrito en la norma ASTM D7216. El elastómero utilizado para la evaluación fue fluoroelastómero, comúnmente conocido como FKM. El FKM es uno de los materiales de sellado típicos utilizados en aplicaciones automotrices en contacto con aceite de motor. La compatibilidad del elastómero se evalúa determinando los cambios en la dureza y las propiedades de tracción cuando las muestras de elastómero se sumergen en el lubricante de ensayo durante $336 \pm 0,5$ horas a $150 \text{ }^\circ\text{C}$.
- 15 Las propiedades de tracción y la dureza de los elastómeros se evaluaron según el procedimiento descrito en las normas ASTM D471 y ASTM D2240, respectivamente. La especificación ILSAC GF-5 limita los cambios en las propiedades de tensión y dureza a (-65, +10) y (-6, +6) respectivamente. Los resultados se presentan en la tabla 4.

Tabla 4	2A	2B	2C	2D	2E	2F	2G	2H
Mezcla base (% en peso)	100	99,64	99,8	99,6	99,6	99,44	99,24	99,24
Éster/amida de molibdeno (% en peso)		0,2				0,2	0,2	0,2
Ditiocarbamato de molibdeno (% en peso)		0,16				0,16	0,16	0,16

Derivado de alquilamina de triazol activo al 100% (% en peso)			0,2			0,2		
Derivado de difenilamina dioctilada de triazol activo al 50% (% en peso) Ejemplo P-1				0,4			0,4	
Derivado de difenilamina butilada/octilada mixta de triazol activo al 50% (% en peso) Ejemplo P-2					0,4			0,4
TOTAL	100	100	100	100	100	100	100	100
Cambio en la resistencia a la tracción (%)	40,09	36,61	56,83	40,51	38,69	55,75	37,94	37,36
Cambio en la dureza	3,8	3,9	5,1	3,2	3,8	4,8	3,0	3,8

La tabla 4 muestra claramente que la mezcla base más molibdeno (2B) y la mezcla base más los derivados de difenilamina alquilada de triazol (2D y 2E) no son perjudiciales, o se consideran neutras, con respecto a la degradación del sello de fluoroelastómero. Esto se evidencia mediante prácticamente ningún cambio en la resistencia a la tracción o la dureza al pasar de 2A a 2B, 2D o 2E. Nótese que las formulaciones de la presente invención 2G y 2H también son neutras con respecto a la degradación del sello de fluoroelastómero. Sin embargo, las formulaciones que contienen derivados de alquilamina de triazol (2C y 2F) muestran un aumento sustancial en la resistencia a la tracción y la dureza, lo que indica que los derivados de alquilamina de triazol son perjudiciales para los sellos de fluoroelastómero.

Por lo tanto, las formulaciones novedosas que comprenden (a) un compuesto de órgano-molibdeno y (b) un derivado de difenilamina alquilada de triazol, pueden proporcionar una protección muy eficaz contra la corrosión de Cu y/o Pb, determinada según la norma ASTM D 6594, además de ser completamente neutras con respecto a la degradación de los sellos de fluoroelastómero. Se ha demostrado anteriormente que mientras que los derivados de alquilamina de triazol también son eficaces para reducir la corrosión de Cu y Pb, determinada según la norma ASTM D 6594, son muy perjudiciales para la degradación del sello de fluoroelastómero y, por lo tanto, no proporcionan una solución práctica para el problema de corrosión de Cu y Pb

Corrosión HTCBT (Ejemplos 3 a 7)

En la tabla 5, la "mezcla base" es un aceite de motor totalmente formulado de grado de viscosidad SAE 0W-20 que consiste en aceites base, dispersantes, detergentes, mejoradores VI, antioxidantes, agentes antidesgaste y depresores del punto de fluidez. La mezcla base se formula después tal como se describe en los ejemplos mostrados en la tabla 5.

La corrosividad de estas formulaciones con respecto a los metales cobre y plomo se evaluó utilizando el ensayo de corrosión en banco a alta temperatura (HTCBT) según los procedimientos de ensayo ASTM D 6594 y el procedimiento HTCBT modificado. En el procedimiento HTCBT modificado, el lubricante de ensayo se mantuvo a 165 °C y se burbujeó aire seco a través del lubricante a $5 \pm 0,5$ l/h durante 48 horas. Después del ensayo, los lubricantes se analizaron para determinar el metal Cu y Pb en el aceite utilizando la técnica analítica de plasma acoplado inductivo (ICP).

El ejemplo 3 muestra el efecto que tiene la adición de molibdeno para aumentar la corrosión de Cu y Pb en el aceite de motor diésel de servicio pesado según la norma ASTM D 6594 y el ensayo HTCBT modificado. Los ejemplos 4 y 5 muestran las propiedades beneficiosas de los derivados de alquilamina de triazol tal como se han descrito anteriormente. Aunque los derivados de alquilamina de triazol son eficaces para reducir la corrosión, los ejemplos 2C y 2F anteriores muestran claramente que son muy perjudiciales para la compatibilidad con el sello. El ejemplo 6 es un ejemplo comparativo que utiliza N,N-bis(2-etilhexil)-armetil-1H-benzotriazol-1-metanamina, un inhibidor de la corrosión de derivado de alquilamina de tolutriazol disponible de Vanderbilt Chemicals, LLC tal como CUVAN® 303. El ejemplo 7 es un ejemplo comparativo que utiliza un derivado de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol, un inhibidor de la corrosión a base de azufre disponible de Vanderbilt Chemicals LLC tal como CUVAN® 826. Los ejemplos 6 y 7 muestran claramente que los inhibidores de la corrosión comparativos no son tan eficaces como el inhibidor de la corrosión de triazol del ejemplo 4.

Tabla 5		3	4	5	6	7
Ejemplos						
1	Mezcla base *	99,637	99,437	99,437	99,437	99,437
2	Éster/amida de molibdeno (% en peso)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
3	Ditiocarbamato de molibdeno (% en peso)	0,163	0,163	0,163	0,163	0,163
4	Derivado de alquilamina de triazol activo al 100% (% en peso)		0,2			

5	Fuente alternativa de derivado de alquilamina de triazol activo al 100% (% en peso)			0,2		
6	N,N-bis(2-etilhexil)-arometil-1H-benzotriazol-1-metanamina				0,2	
7	2,5-Dimercapto-1,3,4-tiadiazol derivado					0,2
8	Total	100	100	100	100	100
	ASTM D6594					
	Cu (máx 20 ppm.) proceso 1	97	4	4	4	390
	Cu (máx 20 ppm.) proceso 2	101	4	12	2	366
	Pb (máx 120 ppm.) proceso 1	41	2	<1	13	114
	Pb (máx 120 ppm.) proceso 2	52	1	224	190	102
	Procedimiento HTCBT modificado					
	Cu (máx 20 ppm.) proceso 1	164	6	4	26	50
	Cu (máx 20 ppm.) proceso 2	164	4	3	25	214
9	Pb (máx 120 ppm.) proceso 1	28	8	2	14	6
10	Pb (máx 120 ppm.) proceso 2	20	22	2	165	17

Ejemplo P-1: Preparación de 1-(N,N-bis(4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil)aminometil)-1,2,4-triazol en un aceite de proceso al 50%

- 5 En un matraz de fondo redondo de tres bocas de 500 ml equipado con una sonda de temperatura, agitador superior y configuración de Dean Stark se cargó VANLUBE® 81 (dioctil-difenilamina) (62,5 g, 0,158 moles), 1,2,4-triazol (11,0 g, 0,158 moles), paraformaldehído (5,5 g, 0,158 moles), agua (3 g, 0,166 moles) y aceite de proceso (37,7 g). La mezcla se calentó en atmósfera de nitrógeno a 100-105 °C con mezclado rápido. Se continuó con el mezclado a 100 °C durante una hora. Después de una hora, se aplicó vacío con aspirador de agua y la temperatura de reacción se elevó a 120 °C. La mezcla de reacción se mantuvo a esta temperatura durante una hora. Se recuperó la cantidad esperada de agua, lo que sugiere que tuvo lugar una reacción completa. La mezcla de reacción se dejó enfriar a 90 °C y se transfirió a un recipiente. Se aisló un líquido de color ámbar claro (102,93 g).

15 **Ejemplo P-2: Preparación de un derivado de difenilamina butilada/octilada mixta de 1,2,4-triazol en un aceite de proceso al 50%**

- 20 En un matraz de fondo redondo de tres bocas de 500 ml equipado con una sonda de temperatura, agitador superior y configuración de Dean Stark se cargó VANLUBE® 961 (difenilamina butilada/octilada mixta) (60 g, 0,201 moles), 1,2,4-triazol (13,9 g, 0,200 moles), paraformaldehído (6,8 g, 0,207 moles), agua (3,8 g, 0,208 moles) y aceite de proceso (77 g). La mezcla se calentó en atmósfera de nitrógeno a 100-105 °C con mezclado rápido. Se continuó con el mezclado a 100 °C durante una hora. Después de una hora, se aplicó vacío con aspirador de agua y la temperatura de reacción se elevó a 120 °C. La mezcla de reacción se mantuvo a esta temperatura durante una hora. Se recuperó la cantidad esperada de agua, lo que sugiere que tuvo lugar una reacción completa. La mezcla de reacción se dejó enfriar a 90°C y se transfirió a un recipiente. Se aisló un líquido de color ámbar oscuro (138,86 g).

25

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición lubricante que comprende una cantidad principal de un aceite base lubricante, y (A) un compuesto de órgano-molibdeno que proporciona un contenido total de molibdeno de 50 ppm a 800 ppm en la composición lubricante y (B) un derivado de difenilamina alquilada de 1,2,4-triazol presente en una cantidad del 0,01-5,0% en peso de la composición lubricante.
- 10 2. La composición lubricante según la reivindicación 1, en la que el contenido total de molibdeno es de 75 ppm a 350 ppm.
3. La composición lubricante según la reivindicación 1, en la que el compuesto de órgano-molibdeno se selecciona de entre uno o ambos de un ditiocarbamato de molibdeno y un complejo de éster/amida de molibdeno.
- 15 4. La composición lubricante según la reivindicación 1, en la que el derivado de difenilamina alquilada de 1,2,4-triazol está presente en una cantidad del 0,05-3,0% en peso de la composición lubricante.
- 20 5. La composición lubricante según la reivindicación 1, en la que la relación de (A):(B) basada en el contenido de molibdeno (en % en peso) con respecto al contenido de derivado de 1,2,4-triazol (en % en peso) es de 0,001:1 a 20:1.
6. La composición lubricante según la reivindicación 1, en la que el derivado de difenilamina alquilada de 1,2,4-triazol se selecciona de entre uno o ambos de
- 25 1-[di-(4-alquilfenil)aminometil]triazol y
1-[(4-alquilfenil)(fenil)aminometil]triazol.
7. La composición lubricante según la reivindicación 6, en la que el derivado de difenilamina alquilada de 1,2,4-triazol se selecciona de entre uno o más de
- 30 1-[di-(4-butilfenil)aminometil]triazol,
1-[di-(4-octilfenil)aminometil]triazol,
1-[di-(4-nonilfenil)aminometil]triazol,
35 1-[(4-butilfenil)(fenil)aminometil]triazol,
1-[(4-octilfenil)(fenil)aminometil]triazol,
40 1-[(4-nonilfenil)(fenil)aminometil]triazol y
1-[(4-butilfenil)(4-octilfenil)aminometil]triazol.
- 45 8. Una composición de aditivo para su uso con una composición de aceite lubricante, comprendiendo la composición de aditivo (A) una composición de órgano-molibdeno y (B) un derivado de difenilamina alquilada de 1,2,4-triazol, en la que la relación de (A):(B) basada en la cantidad de molibdeno en peso y la cantidad de derivado de 1,2,4-triazol en peso es de 0,001:1 a 20:1.
- 50 9. La composición según la reivindicación 8, en la que el derivado de 1,2,4-triazol se selecciona de entre uno o más de 1-[di-(4-alquilfenil)aminometil]triazol y 1-[(4-alquilfenil)(fenil)aminometil]triazol.
10. La composición según la reivindicación 9, en la que el derivado de 1,2,4-triazol se elige del grupo que consiste en uno o más de
- 55 1-[di-(4-butilfenil)aminometil]triazol,
1-[di-(4-octilfenil)aminometil]triazol,
1-[di-(4-nonilfenil)aminometil]triazol,
60 1-[(4-butilfenil)(fenil)aminometil]triazol,
1-[(4-octilfenil)(fenil)aminometil]triazol,
65 1-[(4-nonilfenil)(fenil)aminometil]triazol y

1-[(4-butilfenil)(4-octilfenil)aminometil]triazol.

11. La composición según la reivindicación 8, en la que el compuesto de órgano-molibdeno es uno o ambos de ditiocarbamato de molibdeno y complejo de éster/amida de molibdeno.

5 12. Un procedimiento para reducir la corrosión de cobre y plomo a alta temperatura en un aceite de motor diésel de servicio pesado, que comprende entre 50 ppm y 800 ppm de molibdeno, comprendiendo el procedimiento la etapa de añadir al aceite de motor un derivado de difenilamina alquilada de 1,2,4-triazol a entre el 0,05% y el 3,0% en peso del aceite del motor.

10 13. El procedimiento según la reivindicación 12, en el que el molibdeno está presente en forma de uno o ambos de un ditiocarbamato de molibdeno y un complejo de éster/amida de molibdeno.

15 14. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que el derivado de 1,2,4-triazol se elige del grupo que consiste en uno o más de

1-[di-(4-butilfenil)aminometil]triazol,

20 1-[di-(4-octilfenil)aminometil]triazol,

1-[di-(4-nonilfenil)aminometil]triazol,

1-[(4-butilfenil)(fenil)aminometil]triazol,

25 1-[(4-octilfenil)(fenil)aminometil]triazol,

1-[(4-nonilfenil)(fenil)aminometil]triazol y

1-[(4-butilfenil)(4-octilfenil)aminometil]triazol.