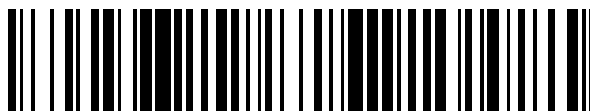


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 769 088**

51 Int. Cl.:

C10M 133/12 (2006.01)

C10N 10/04 (2006.01)

C10N 10/10 (2006.01)

C10M 135/18 (2006.01)

C10M 157/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.08.2016 PCT/US2016/045149**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.02.2017 WO17030784**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.08.2016 E 16837482 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2019 EP 3334808**

54 Título: **Composiciones antioxidantes mejoradas y composiciones lubricantes que contienen las mismas**

30 Prioridad:

14.08.2015 US 201562205250 P

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

24.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

GATTO, VINCENT J.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 769 088 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 antioxidantes mejoradas y composiciones lubricantes que contienen las mismas

5 Campo de la invención

La invención se define en las reivindicaciones adjuntas.

10 La invención se refiere a composiciones antioxidantes mejoradas que contienen (a) bis(di-n-butilditiocarbamato) de metileno y (b) derivados de difenilamina alquilada de 1,2,4-triazol en los que el grupo alquilo en al menos uno de los grupos fenilo es C₈ o superior; y composiciones lubricantes que contienen las mismas.

Antecedentes de la invención

15 En la patente de Estados Unidos N° 4.880.551 se proporcionan composiciones antioxidantes sinérgicas que contienen (a) 1-[di(4-octilfenil)aminometil]tolutriazol y (b) un antioxidante seleccionado del grupo que consiste en bis(di-n-butilditiocarbamato) de metileno, 2,6-di-t-butil-4-sec-butilfenol, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol y una mezcla de fenol butilado y en la que la relación del compuesto de tolutriazol con respecto al antioxidante varía de aproximadamente 1:4 a aproximadamente 4:1.

20 En la patente de Estados Unidos N° 6.743.759 se proporcionan composiciones de aditivos antioxidantes, antidesgaste/de presión extrema mejoradas que contienen (a) bis(di-n-butilditiocarbamato) de metileno y (b) un derivado de difenilamina de tolutriazol o benzotriazol en las que la relación en porcentaje de masa (a):(b) varía de más de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 50:1 y composiciones lubricantes que contienen las mismas.

25 Las solicitudes de Estados Unidos 20100173808, 20080200357 y 20040038835 y las patentes de Estados Unidos 4734209, 5580482 y 6410490 describen triazoles derivatizados, incluido un derivado de aralquilo C₇-C₁₃ (equivalente a difenilamina di-alquilada C₁-C₇) pero no hacen referencia específica a derivados de di-octildifenilamina (o superiores) de triazol y no enseñan el uso de bis(di-n-butilditiocarbamato) de metileno. Además, estas referencias no muestran ningún ejemplo de la preparación o la aplicación de derivados de difenilamina de triazol.

30 La solicitud de patente de Estados Unidos N° 2016/0068781 describe combinaciones de fenil-alfa-naftilamina alquilada ("APANA"), derivados de difenilamina alquilada de tolutriazol y bis(di-n-butilditiocarbamato) de metileno. Aunque dicha referencia también sugiere derivados de difenilamina alquilada de triazol, no se discute si dichos compuestos que tienen grupos alquilo sean C₈ o superiores; y no se sugiere que utilizando dichos derivados de difenilamina alquilada C₈ o superiores de triazol en combinación con bis(di-n-butilditiocarbamato) de metileno se pueden lograr excelentes resultados sin la presencia de la APANA requerida). Por lo tanto, la presente invención abarca una combinación de aditivo o una composición lubricante que comprende la composición de aditivo que comprende derivados de difenilamina alquilada con alquilo C₈ o superior de triazol en combinación con bis(di-n-butilditiocarbamato) de metileno, en la que dicha composición está desprovista o sustancialmente desprovista de APANA.

35 Se ha descubierto que el bis(di-n-butilditiocarbamato) de metileno cuando se utiliza junto con un derivado de difenilamina alquilada de un 1,2,4-triazol (en adelante "derivado de triazol"), en una relación de más de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 50:1, muestra un efecto sinérgico significativo con un rendimiento antioxidante mejorado en lubricantes con respecto a lo que se observa con un derivado de difenilamina de benzotriazol o tolutriazol.

Sumario de la invención

50 Una forma de realización de la invención es una composición antioxidante con un rendimiento antioxidante mejorado que comprende: (a) bis(di-n-butilditiocarbamato) de metileno y (b) derivados de difenilamina alquilada de 1,2,4-triazol en la que el grupo alquilo en al menos uno de los grupos fenilo es C₈ o superior, y en la que la relación en porcentaje de masa (a):(b) varía de más de 1:2 a 50:1, preferentemente de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 40:1, y de forma más preferida de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 20:1.

55 Una forma de realización adicional de la invención se refiere a composiciones lubricantes que tienen propiedades antioxidantes mejoradas que comprenden una porción principal de un aceite de viscosidad de lubricación (al menos aproximadamente el 90%, y preferentemente al menos aproximadamente el 95% en peso) y una cantidad inhibidora de la oxidación de la composición antioxidante de la invención, al 0,001-5%, preferentemente aproximadamente al 0,1-3%, de forma más preferida aproximadamente al 0,5-0,75% en peso de la composición lubricante total. Se observa que cuando el componente (b) se añade en forma diluida en aceite de proceso, el peso de (b) se establece solo con respecto a la porción activa del derivado de triazol, es decir, sin contar el peso del aceite de proceso.

65 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 representa el número de minutos para la inducción (basado en RPVOT (ensayo ASTM D2272)) para varias relaciones de (a):(b) en la que (a) es bis-(dibutilditiocarbamato) de metileno y (b) 1-[di-(4-octilfenil)aminometil]tolutriazol o 1-[di-(4-octilfenil)aminometil]triazol.

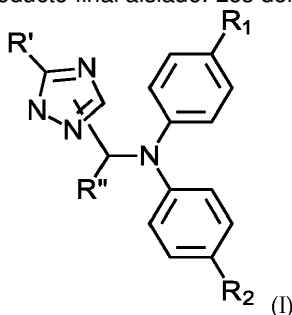
La figura 2 es un gráfico comparativo que muestra la volatilidad relativa de diversas difenilaminas alquiladas.

La figura 3 es un gráfico comparativo que muestra la volatilidad relativa de diversos derivados de difenilamina alquilada de triazol.

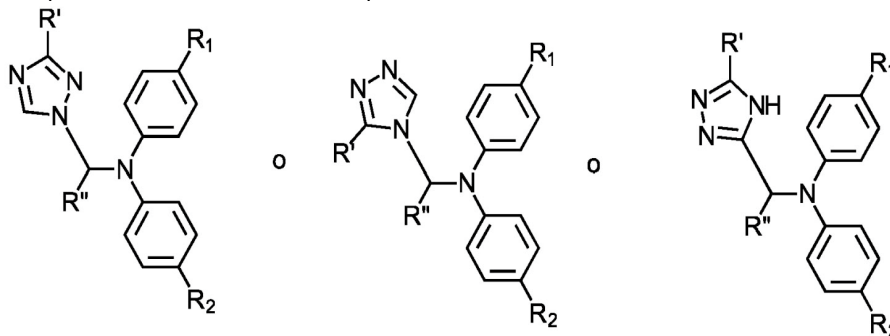
Descripción detallada de la invención

Compuesto A (Bis(di-n-butilditiocarbamato) de metileno): el bis(di-n-butilditiocarbamato) de metileno es un material conocido y está disponible comercialmente con la denominación comercial VANLUBE® 7723, y se distribuye por Vanderbilt Chemicals, LLC. Pequeñas cantidades del derivado de tolutriazol producen efectos antioxidantes sinérgicos cuando se combinan con bis(di-n-butilditiocarbamato) de metileno en determinadas relaciones tal como se ha mostrado en la patente de Estados Unidos 4.880.551. Sorprendentemente, se ha descubierto que se pueden lograr mejores propiedades antioxidantes en las formulaciones de lubricantes reemplazando el benzotriazol o el tolutriazol en las patentes de Estados Unidos 4.880.551 y 6.743.759 por derivado de difenilamina alquilada de 1,2,4-triazol y que una relación de más de aproximadamente 1:2 a 50:1 (en peso) de bis(di-n-butilditiocarbamato) de metileno:derivado de triazol es particularmente eficaz, incluso sin la presencia de APANA.

Compuesto B (Derivados de difenilamina alquilada de triazol): los compuestos de 1-[alquildifenil]aminometil]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 tolutriazol. El agua es un subproducto de la reacción. La reacción puede llevarse a cabo en un disolvente orgánico volátil, en un aceite diluyente o en ausencia de un diluyente. Cuando se utiliza un disolvente orgánico volátil, en general el disolvente se elimina 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 afectar 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 de nombrar posiblemente estas moléculas en las que R' y R'' son hidrógeno, y R1 y R2 son alquilo:

- 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

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

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

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

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

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

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

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

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

También se contempla una mezcla de moléculas descritas 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.

Una ventaja clave de los derivados de la difenilamina octilada y nonilada de triazol se encuentra en su procedimiento de preparación. Tanto los derivados de difenilamina octilada como nonilada de triazol se preparan a partir de sus difenilaminas alquiladas correspondientes. En el caso de las difenilaminas octiladas y noniladas, se preparan fácilmente a partir de octenos y nonenos a reflujo con un rendimiento y una pureza elevados. Sin embargo, la difenilamina heptilada, en las mismas condiciones de olefina en reflujo, no puede prepararse con alto rendimiento ni con alta pureza. Esto se ilustra claramente en la sección experimental en la que la preparación de la difenilamina octilada se compara con la preparación de difenilamina heptilada. Por ejemplo, la reacción de 1-octeno en el ejemplo B del presente documento muestra una reacción completa de difenilamina en 15 horas y produce un producto desprovisto de difenilamina sin reaccionar. Sin embargo, la reacción de 1-hepteno en el ejemplo D posee el 57% de difenilamina sin reaccionar después de 25 horas y produce un producto contaminado con el 50% de difenilamina sin reaccionar.

La capacidad de producir más fácilmente difenilaminas alquiladas con alquilo C8 o superior proporciona ventajas significativas en los derivados de trifenilamina alquilada con alquilo C8 o superior. En primer lugar, se pueden producir productos de mayor peso molecular. Esto proporciona beneficios significativos desde un punto de vista toxicológico y medioambiental. En segundo lugar, se producen productos menos volátiles que permiten una utilidad ampliada en los lubricantes de mayor calidad y más exigentes actuales. De hecho, el cambio en la volatilidad al pasar de una difenilamina alquilada basada en alquilo C7 a una difenilamina alquilada basada en alquilo C8 y superior, o al pasar de un derivado de trifenilamina alquilada basada en alquilo C7 de triazol a un derivado de difenilamina alquilada basada en alquilo C8 y superior de triazol, es sorprendente. Como ilustran los ejemplos de volatilidad, existe una marcada reducción en la volatilidad cuando se pasa de productos basados en alquilo C7 a productos basados en alquilo C8. Esto se debe a dos factores, (1) el mayor peso molecular de los productos de alquilo C8 y superiores, y (2) la mayor facilidad de preparación de productos altamente alquilados con alquilo C8 y superior.

Una ventaja de los derivados de difenilamina alquilada de triazol sobre los derivados de difenilamina alquilada de tolutriazol o benzotriazol es su forma física y su solubilidad. Es bien sabido que los derivados de difenilamina alquilada de tolutriazol deben diluirse en disolvente para producir un líquido fácil de manejar.

Además, se sabe que dichas diluciones de derivados de difenilamina alquilada de tolutriazol forman una cantidad sustancial de cristales en reposo durante cortos períodos de tiempo que complican significativamente su manipulación

y su aplicación en lubricantes terminados. Esta cristalización también puede dar lugar a problemas de calidad en productos en los que se utiliza dicho material cristalizado. En general, este problema se puede resolver mediante calentamiento.

5 Sin embargo, el calentamiento añade una complicación al proceso de formulación y puede ser costoso y lento. Además, si se realiza incorrectamente, el calentamiento puede provocar la descomposición del producto parcialmente cristalizado. Por lo tanto, la solubilidad mejorada y la forma física completamente líquida de los derivados de difenilamina alquilada de triazol proporcionan un beneficio sustancial de manipulación, procesamiento y calidad para paquetes de lubricantes y formuladores de fluidos terminados.

10 Las composiciones mejoradas de la invención de (a) bis(di-n-butilditiocarbamato) de metileno y (b) derivados de difenilamina alquilada con alquilo C₈ o superior de 1,2,4-triazol pueden incorporarse en las composiciones lubricantes mediante procedimientos conocidos en una cantidad eficaz para producir las características inhibitorias de la oxidación deseadas. En una forma de realización de la invención, la cantidad de aditivo total (a) + (b) puede variar de aproximadamente el 0,005 al 5,0 por ciento en peso con respecto al peso total de la composición lubricante. En otra forma de realización de la invención, el intervalo de cantidad es de aproximadamente el 0,01 al 3,0 por ciento, de forma más preferida de aproximadamente el 0,1 al 1,0 por ciento del aditivo con respecto al peso total de la composición lubricante. Las composiciones imparten propiedades de desactivación de metales así como de inhibición de la oxidación a lubricantes naturales y sintéticos formulados como aceites o grasas. Con respecto a la relación de aditivo en una composición de aditivo independiente, o como parte de una composición lubricante total, el aditivo que comprende (a) bis(di-n-butilditiocarbamato) de metileno y (b) derivados de difenilamina alquilada con alquilo C₈ o superior de 1,2,4-triazol está presente en la misma de forma que relación en masa (a):(b) varíe de 1:2 a 50:1, preferentemente de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 10:1, de forma más preferida de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 40:1, y de la forma más preferida de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 38:1.

25 Los aceites lubricantes son aceites formulados típicos utilizados en aplicaciones automotrices e industriales, tales como, entre otros, grasas, fluidos para trabajar metales, aceites de transferencia de calor, aceites para turbinas, aceites para compresores, aceites para transformadores, aceites hidráulicos, aceites para engranajes, fluidos de transmisión, aceites para motor encendido por chispa (gasolina) y aceites para motor de encendido por compresión (diésel). Los aceites base naturales utilizados para formular los aceites lubricantes incluyen aceites minerales, aceites de petróleo y aceites vegetales. El aceite base también puede seleccionarse de entre aceites derivados de hidrocarburos de petróleo y fuentes sintéticas. El aceite base de hidrocarburos puede seleccionarse de entre 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 alquileno y poliglicoléteres.

35 Las composiciones lubricantes contienen opcionalmente los ingredientes necesarios para preparar la composición, tales como, por ejemplo, agentes dispersantes, emulsionantes y mejoradores de la viscosidad. Las grasas pueden prepararse mediante la adición de espesantes, tales como, por ejemplo, sales y complejos de ácidos grasos, compuestos de poliurea, arcillas y bentonita de amonio cuaternario. Dependiendo del uso previsto del lubricante, se pueden añadir otros aditivos funcionales para mejorar una propiedad particular del lubricante.

Las composiciones lubricantes también pueden contener uno o más de los siguientes aditivos:

- 45 1. Dispersantes borados y/o no borados que no liberan cenizas
2. Compuestos antioxidantes adicionales
- 50 3. Composiciones de hinchamiento de sellos
4. Modificadores de la fricción orgánicos y organometálicos
5. Agentes de presión extrema/antidesgaste
- 55 6. Modificadores de la viscosidad
7. Depresores del punto de fluidez
8. Detergentes metálicos
- 60 9. Fosfatos
10. Antiespumantes
- 65 11. Inhibidores de herrumbre

12. Inhibidores de la corrosión de cobre

1. Dispersantes borados y/o no borados

5 Los dispersantes que no liberan cenizas no borados se pueden incorporar en la composición fluida final en una cantidad que comprende hasta el 10 por ciento en peso sobre una base desprovista de aceite.

Muchos tipos de dispersantes que no liberan cenizas enumerados a continuación son conocidos en la técnica. También se pueden incluir dispersantes que no liberan cenizas borados.

10 (A) Los "dispersantes carboxílicos" son productos de reacción de agentes de acilación carboxílicos (ácidos, anhídridos, ésteres, etc.) que contienen al menos aproximadamente 34 y preferentemente al menos aproximadamente 54 átomos de carbono que se han hecho reaccionar con compuestos que contienen nitrógeno (tales como aminas), compuestos de hidroxilo orgánicos (compuestos alifáticos que incluyen alcoholes monohidroxílicos y polihidroxílicos, o compuestos aromáticos que incluyen fenoles y naftoles), y/o materiales inorgánicos básicos. Ejemplos de estos "dispersantes carboxílicos" se describen en la patente británica 1.306.529 y en las patentes de Estados Unidos N° 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,

20 (B) Los "dispersantes de amina" son productos de reacción de haluros alifáticos o alicíclicos de peso molecular relativamente alto y aminas, preferentemente polialquilenpoliaminas.

Ejemplos de los mismos se describen, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos N° 3.275.554, 3.438.757, 3.454.555 y 3.565.804.

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

30 (D) Los dispersantes postratados se obtienen haciendo reaccionar 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, o similares. Las patentes de Estados Unidos N° 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 y 3.708.422 divulgan dispersantes postratados.

35 (E) Los dispersantes poliméricos son interpolímeros de monómeros que se solubilizan en aceite, tales como metacrilato de decilo, vinildeciléter y olefinas de alto peso molecular con monómeros que contienen sustituyentes polares, por ejemplo, acrilatos de aminoalquilo o acrilamidas y acrilatos sustituidos con poli(oxietileno). Los dispersantes poliméricos se divulgan en las patentes de Estados Unidos N° 3.329.658, 3.449.250, 3.519.656, 3.666.730, 3.687.849 y 3.702.300. Los dispersantes borados se describen en las patentes de Estados Unidos N° 3.087.936 y 3.254.025, que se incorporan al presente documento por referencia para la divulgación de dispersantes borados.

45 También se incluyen como posibles aditivos dispersantes los divulgados en las patentes de Estados Unidos N° 5.198.133 y 4.857.214. Los dispersantes de estas patentes comparan los productos de reacción de un dispersante que no libera cenizas de alqueniil-succinimida o succinimida con un éster de fósforo o con un ácido o anhídrido que contiene fósforo inorgánico y un compuesto de boro.

2. Compuestos antioxidantes adicionales

50 Se pueden utilizar otros antioxidantes en las composiciones de la presente invención, si se desea. Los antioxidantes típicos incluyen antioxidantes fenólicos impedidos, antioxidantes de aminas aromáticas secundarias, antioxidantes fenólicos sulfurados, compuestos de cobre solubles en aceite, compuestos de organo-molibdeno, antioxidantes que contienen fósforo, sulfuros, disulfuros y polisulfuros orgánicos y similares.

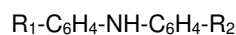
55 Los ejemplos ilustrativos de antioxidantes fenólicos estéricamente impedidos incluyen compuestos fenólicos ortoalquilados tales como 2,6-di-terc-butilfenol, 4-metil-2,6-di-terc-butilfenol, 2,4,6-tri-terc-butilfenol, 4-(N,N-dimetilaminometil)-2,6-di-terc-butilfenol, 4-etil-2,6-di-terc-butilfenol, 2,6-diesteril-4-nonilfenol, bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihirocinaurato) de 1,6-hexametileno, ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihirocinaurámico, ésteres alquílicos C₁₀-C₁₄, ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihirocinaurámico, ésteres alquílicos C₇-C₉, ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihirocinaurámico, éster iso-octílico, ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihirocinaurámico, éster butílico, ácido 3,5-di-terc-butil-60 hidroxihirocinaurámico, éster metílico, tetraquis-(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propioniloximetil)metano, bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihirocinaurato) de tiodietileno, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihirocinaurato de octadecilo, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexametilendiamina, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)-

trimetilendiamina, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazina y sus análogos y homólogos. También son adecuadas mezclas de dos o más de dichos compuestos fenólicos impedidos.

Otros antioxidantes fenólicos impedidos preferidos para su uso en las composiciones de la presente invención son alquifenoles con puentes de metileno, y estos se pueden utilizar solos o en combinaciones entre sí, o en combinaciones con compuestos fenólicos sin puentes estéricamente impedidos. Los compuestos ilustrativos con puentes de metileno incluyen 4,4'-metilenbis(6-terc-butil-o-cresol), 4,4'-metilenbis(2-terc-amil-o-cresol), 2,2'-metilenbis(4-metil-6-terc-butilfenol), 4,4'-metilenbis(2,6-di-terc-butilfenol) y compuestos similares. Son particularmente preferidas las mezclas de alquifenoles con puentes de metileno tales como las descritas en la patente de Estados Unidos N° 3.211.652.

También se pueden utilizar antioxidantes de amina, especialmente aminas secundarias aromáticas solubles en aceite en las composiciones de la presente invención. Aunque se prefieren las monoaminas secundarias aromáticas, también son adecuadas las poliaminas secundarias aromáticas. Las monoaminas aromáticas secundarias ilustrativas incluyen difenilamina, alquil-difenilaminas que contienen 1 o 2 sustituyentes alquilo que poseen cada uno hasta aproximadamente 16 átomos de carbono, fenil-β-naftilamina y fenil-α-naftilamina.

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



en la que R₁ es un grupo alquilo (preferentemente un grupo alquilo ramificado) que posee de 4 a 12 átomos de carbono (de forma más preferida 8 o 9 átomos de carbono) y R₂ es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (preferentemente un grupo alquilo ramificado) que posee de 4 a 12 átomos de carbono (de forma más preferida 8 o 9 átomos de carbono). De la forma más preferida, R₁ y R₂ son iguales. Uno de estos compuestos preferidos está disponible comercialmente como NAUGALUBE® 438L, un material que se entiende que es predominantemente 4,4'-dionildifenilamina (es decir, bis(4-nonilfenil)(amina)) en el que los grupos nonilo están ramificados. Otro de estos compuestos preferidos está disponible comercialmente como VANLUBE® 961 o IRGANOX® L57, un material que se entiende que es una mezcla de difenilaminas alquiladas butiladas y octiladas.

Otro tipo útil de antioxidante son polímeros y homólogos de 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (TMDQ) que contienen unidades terminales aromatizadas tales como los descritos en la patente de Estados Unidos N° 6.235.686.

También se pueden utilizar mezclas de diferentes antioxidantes.

3. Composiciones de hinchamiento de sellos

Las composiciones que están diseñadas para mantener los sellos flexibles también son bien conocidas en la técnica. Una composición de hinchamiento de sellos preferida es isodecil-sulfolano. El agente de hinchamiento de sellos se incorpora preferentemente en la composición a aproximadamente el 0,1-3 por ciento en peso. En la patente de Estados Unidos N° 4.029.587 se divulgan 3-alcoxisulfolanos sustituidos.

4. Modificadores de la fricción

Los modificadores de la fricción también son bien conocidos por los expertos en la técnica. Se incluye una lista útil de modificadores de la fricción en la patente de Estados Unidos N° 4.792.410, que se incorpora al presente documento por referencia. La patente de Estados Unidos N° 5.110.488 divulga sales metálicas de ácidos grasos y especialmente sales de cinc y se incorpora al presente documento por referencia. Los modificadores de la fricción útiles 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 sulfuradas, imidazolininas grasas, ditiocarbamatos de molibdeno (por ejemplo, la patente de Estados Unidos N° 4.259.254, que se incorpora al presente documento por referencia), ésteres de molibdato (por ejemplo, la patente de Estados Unidos N° 5.137.647 y la patente de Estados Unidos N° 4.889.647), molibdato-amina con donantes de azufre (por ejemplo, la patente de Estados Unidos N° 4.164.473), y mezclas de los mismos.

El modificador de la fricción preferido es un epóxido graso borado tal como se ha mencionado anteriormente que se incluye por su contenido en boro. Los modificadores de la fricción se incluyen preferentemente en las composiciones en cantidades del 0,1-10 por ciento en peso y pueden ser un solo modificador de la fricción o mezclas de dos o más.

5. Agentes de presión extrema/antidesgaste

Se pueden añadir ditiolfosfatosuccinatos de dialquilo para proporcionar protección antidesgaste. Las sales de cinc se añaden preferentemente como sales de cinc de ácidos fosforoditioicos o ácido ditiocarbámico. Entre los compuestos

preferidos para su uso se encuentran cinc, ditiofosfato de diisooctilo y dibencil-ditiofosfato de cinc y ácido amiditiocarbámico.

También se incluyen en las composiciones lubricantes en el mismo intervalo de porcentaje en peso que las sales de cinc para proporcionar un rendimiento antidesgaste/de presión extrema hidrogenofosfito de dibutilo (DBPH) y monotiofosfato de trifenilo, y el éster tiocarbamato formado por reacción de dibutilamina, disulfuro de carbono y el éster metílico de ácido acrílico. El tiocarbamato se describe en la patente de Estados Unidos N° 4.758.362 y las sales metálicas que contienen fósforo se describen en la patente de Estados Unidos N° 4.466.894. También se pueden utilizar sales de antimonio o plomo para la presión extrema. Las sales preferidas son de ácido ditiocarbámico tales como diamilditiocarbamato de antimonio. Los ejemplos de agentes comerciales antidesgaste y de presión extrema que pueden utilizarse incluyen VANLUBE® 727, VANLUBE® 7611M, VANLUBE® 9123, VANLUBE® 871 y VANLUBE® 981, todos fabricados por Vanderbilt Chemicals, LLC. También pueden utilizarse fosfatos de triarilo como aditivos antidesgaste e incluyen fosfato de trifenilo, fosfato de tricresol y fosfato de fenilo tri-butilado.

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, incluidos homopolímeros, copolímeros y copolímeros de injerto. Se pueden encontrar compendios de modificadores de la viscosidad en las patentes de Estados Unidos N° 5.157.088, 5.256.752 y 5.395.539. Los VM y/o DVM se incorporan preferentemente en las composiciones completamente formuladas a un nivel de hasta el 10% en peso.

7. Depresores del punto de fluidez (PPD)

Estos componentes son particularmente útiles para mejorar las cualidades a baja temperatura del aceite lubricante. Un depresor preferido del punto de fluidez es un alquilnaftaleno. En las patentes de Estados Unidos N° 4.880.553 y 4.753.745 se divulgan depresores del punto de fluidez. Los PPD se aplican comúnmente a composiciones lubricantes para reducir la viscosidad medida a bajas temperaturas y bajas velocidades de cizallamiento. Los depresores del punto de fluidez se utilizan preferentemente en el intervalo del 0,1-5 por ciento en peso.

8. Detergentes

Las composiciones lubricantes en muchos casos también incluyen preferentemente detergentes. Los detergentes, tal como se utilizan en el presente documento, son preferentemente sales metálicas de ácidos orgánicos. La porción de ácido orgánico del detergente es preferentemente un sulfonato, un carboxilato, un fenato o un salicilato. La porción metálica del detergente es preferentemente un metal alcalino o alcalinotérreo. Los metales preferidos son sodio, calcio, potasio y magnesio. Preferentemente, los detergentes están sobrebasificados, lo que significa que hay un exceso estequiométrico de metal con respecto al necesario para formar la sal metálica neutra.

Las sales orgánicas sobrebasificadas preferidas son las sales de sulfonato que tienen un carácter sustancialmente oleofílico y que se forman a partir de materiales orgánicos. Los sulfonatos orgánicos son materiales bien conocidos en las técnicas de los lubricantes y los detergentes. El compuesto de sulfonato deberá contener preferentemente en promedio de aproximadamente 10 a aproximadamente 40 átomos de carbono, de forma más preferida de aproximadamente 12 a aproximadamente 36 átomos de carbono y de la forma más preferida de aproximadamente 14 a aproximadamente 32 átomos de cartón en promedio. De forma similar, los fenatos, los oxilatos y los carboxilatos tienen preferentemente un carácter sustancialmente oleofílico.

Se pueden encontrar ejemplos de detergentes en las patentes de Estados Unidos N° 2228654, 2250188, 2252663, 2865956, 3150089, 3256186 y 3410798. La cantidad de sal sobrebasificada utilizada en la composición es preferentemente de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 10 por ciento en peso sobre una base desprovista de aceite. La sal sobrebasificada generalmente se compone de aproximadamente el 50% de aceite con un intervalo de TBN de 10-600 sobre una base desprovista de aceite. En las patentes de Estados Unidos N° 5.403.501 y 4.792.410 se describen detergentes sobrebasificados borados y no borados.

9. Fosfatos

Las composiciones lubricantes también pueden incluir preferentemente al menos un ácido de fósforo, una sal de ácido de fósforo, un éster de ácido de fósforo o derivados de los mismos que incluyen análogos que contienen azufre, preferentemente en una cantidad del 0,002-1,0 por ciento en peso. Los ácidos, las sales, los ésteres de fósforo o los derivados de los mismos incluyen compuestos seleccionados de entre ésteres de ácido de fósforo o sales de los mismos, fosfitos, amidas que contienen fósforo, ácidos o ésteres carboxílicos que contienen fósforo, éteres que contienen fósforo y mezclas de los mismos.

En una forma de realización, el ácido, el éster o el derivado de fósforo puede ser un ácido de fósforo, un éster de ácido de fósforo, una sal de ácido de fósforo o un derivado de los mismos. Los ácidos de fósforo incluyen los ácidos fosfórico,

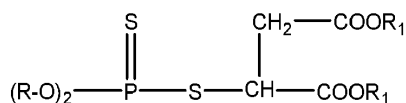
fosfónico, fosfínico y tiosfosfórico, incluido el ácido ditionfosfórico, así como los ácidos monotiosfosfórico, tiosfosfínico y tiosfosfónico.

5 Una clase de compuestos son aductos de fosforoditioatos de O,O-dialquilo y ésteres de ácido maleico o fumárico. Los compuestos se pueden preparar mediante procedimientos conocidos tales como los descritos en la patente de Estados Unidos Nº 3.359.203, tales como por ejemplo S-(1,2-dicarbobotioetil)fosforoditioato de O,O-di(2-etilhexilo).

10 Otra clase de compuestos útiles para la invención son ésteres de ácido ditionfosfórico de ésteres de ácido carboxílico. Se prefieren los ésteres alquílicos que poseen de 2 a 8 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, el éster etílico del ácido 3-[[bis (1-metiletoxi)fosfinitioil]tio]propiónico.

Una tercera clase de ditionfosfatos que no liberan cenizas para su uso con la presente invención incluye:

15 (i) los de la fórmula



20 en la que R y R₁ se seleccionan independientemente de entre grupos alquilo que tienen de 3 a 8 átomos de carbono (disponibles comercialmente como VANLUBE 7611M, de Vanderbilt Chemicals, LLC);

(ii) ésteres de ácido ditionfosfórico de ácido carboxílico tales como los disponibles comercialmente como IRGALUBE® 63 de BASF Corp.;

25 (iii) trifenilfosforotioatos tales como los disponibles comercialmente como IRGALUBE® TPPT de BASF Corp.; y

10. Antiespumantes

30 Los agentes antiespumantes son bien conocidos en la técnica como composiciones de silicona o fluorosilicona. Dichos agentes antiespumantes están disponibles de Dow Corning Corporation y Union Carbide Corporation. Un producto antiespumante de fluorosilicona preferido es Dow FS-1265. Los productos antiespumantes de silicona preferidos son Dow Corning DC-200 y Union Carbide UC-L45. Además, también se puede incluir un antiespumante de copolímero de siloxano-poliéter disponible de OSI Specialties, Inc. de Farmington Hills, Michigan. Uno de esos materiales se comercializa como SILWET-L-7220. Los productos antiespumantes se incluyen preferentemente en las composiciones de la presente invención a un nivel de 5 a 80 partes por millón, estando el ingrediente activo sobre una base desprovista de aceite.

11. Inhibidores de herrumbre

40 Las formas de realización de inhibidores de herrumbre incluyen sales metálicas de ácidos alquilnaftalenosulfónicos.

12. Inhibidores de la corrosión de cobre

45 Las formas de realización de inhibidores de la corrosión de cobre que se pueden añadir opcionalmente incluyen tiazoles, triazoles y tiadiazoles. Las formas de realización de ejemplo de dichos compuestos incluyen benzotriazol, toliltriazol, octiltriazol, deciltriazol, dodeciltriazol, 2-mercapto-benzotriazol, 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol, 2-mercapto-5-hidrocarbilitio-1,3,4-tiadiazol, 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.

50 Los ejemplos siguientes se proporcionan con el fin de ilustrar la invención y no se pretende que limiten la invención. Todos los porcentajes y partes se basan en el peso a menos que se indique lo contrario.

Ejemplos

Parte experimental

55 Preparación de difenilaminas alquiladas

60 Ejemplo A: alquilación de difenilamina con 1-octeno utilizando catalizador Fulcat 220, 22% en peso. En un matraz de fondo redondo de cuatro bocas y 500 ml equipado con una sonda de temperatura, embudo de adición, equipo de Dean Stark con condensador de reflujo y agitador superior se cargó difenilamina (100 g, 0,585 moles) y catalizador de arcilla Fulcat 220 (15 g). La mezcla de reacción se mezcló rápidamente y se calentó a 130-135 °C en atmósfera de nitrógeno. Se añadió 1-octeno (193 g, 1,685 moles) gota a gota a 135 °C durante dos horas. Después de la adición de 1-octeno, la mezcla de reacción se continuó agitando a 135-140 °C durante 12 h. Se añadió más catalizador Fulcat (7,5 g) y se

continuó calentando a 135 °C durante otras 14 h. Periódicamente, se tomaron muestras de reacción de 1 ml para CG-EM para verificar el progreso de la reacción. Después de 26 h, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se filtró. El filtrado se destiló utilizando vacío por aspirador de agua para eliminar el exceso de alqueno. Se aisló un aceite ámbar (158,85 g). El análisis por CG-EM de las diversas mezclas de reacción y el producto final se proporciona en la tabla 1. Como indica la tabla, toda la difenilamina reaccionó después de 22 horas y el producto oleoso de color ámbar estaba compuesto por el 68,48% de difenilamina octilada mono-lineal y el 31,54% de difenilamina octilada di-lineal. Este es un producto deseable para la preparación de derivados de triazol porque no hay difenilamina sin reaccionar en el producto.

10 **Ejemplo A: Datos temporales por CG-EM: alquilación utilizando fulcat 220, 22% en peso**

Tabla 1

Producto químico	Tiempo h									
	2	4	8	12	16	20	22	24	26	dest
1-Octeno	40,79	36,22	26,07	14,01	24,44	10,73	10,72	3,64	1,56	0
DPA	30,49	19,53	8,42	4,81	1,02	0,24	0	0	0	0
Mono-alquilo total	19,26	30,08	43,77	58,95	44,63	51	49,98	43,04	43,51	68,48
Di-alquilo total	0	0,88	3,85	4,83	8,52	9,37	16,14	17,12	19,41	31,54

15 Ejemplo B: alquilación de difenilamina con 1-octeno utilizando catalizador Fulcat 220, 30% en peso. En un matraz de fondo redondo de cuatro bocas y 500 ml equipado con una sonda de temperatura, embudo de adición, equipo de Dean Stark con condensador de reflujo y agitador superior se cargó difenilamina (100 g, 0,585 moles) y catalizador de arcilla Fulcat 220 (30 g). La mezcla de reacción se mezcló rápidamente y se calentó a 130-135 °C en atmósfera de nitrógeno. Se añadió 1-octeno (193 g, 1,685 moles) a 135 °C gota a gota durante dos horas. Después de la adición de 1-octeno, la mezcla de reacción se mezcló a reflujo (135-140 °C) durante 25 h. Periódicamente, se tomaron muestras de reacción de 1 ml para CG-EM para verificar el progreso de la reacción. Después de 25 h, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se filtró. El exceso de alqueno se eliminó por destilación utilizando vacío por aspirador de agua. Se aisló un aceite rosa claro (200,18 g). El análisis por CG-EM de las diversas mezclas de reacción y el producto final se proporciona en la tabla 2. Como indica la tabla, toda la difenilamina reaccionó después de 15 horas y el producto oleoso de color rosa claro estaba compuesto por el 29,86% de difenilamina octilada mono-lineal, el 63,15% de difenilamina octilada di-lineal y el 7% de difenilamina octilada tri-lineal. Este es un producto deseable para la preparación de derivados de triazol porque no hay difenilamina sin reaccionar en el producto.

30 **Ejemplo B: Datos temporales por CG-EM: alquilación utilizando Fulcat 220, 30% en peso, 25 h**

Tabla 2

Producto químico	Tiempo h					
	5	10	15	20	25	dest
1-Octeno	1,34	6,98	7,1	8,36	8,48	0
DPA	8,38	5,28	0	0	0	0
Mono-alquilo total	62,83	59,85	50,59	51,79	20,17	29,86
Di-alquilo total	7,77	12,19	29,09	26,43	38,18	63,15
Tri-alquilo total	0	0	1,45	1,4	3,3	7

35 Ejemplo C: alquilación de difenilamina con 1-octeno utilizando catalizador Fulcat 220, 30% en peso. En un matraz de fondo redondo de cuatro bocas y 500 ml equipado con una sonda de temperatura, embudo de adición, equipo de Dean Stark con condensador de reflujo y agitador superior se cargó difenilamina (100 g, 0,585 moles) y catalizador de arcilla Fulcat 220 (30 g). La mezcla se calentó a 130-135 °C en atmósfera de nitrógeno. Se añadió 1-octeno (193 g, 1,685 moles) gota a gota durante dos horas. Después de la adición de 1-octeno, la mezcla de reacción se mezcló a reflujo (135-140 °C) durante 25 h. Periódicamente, se tomaron muestras de reacción de 1 ml para CG-EM para verificar el progreso de la reacción. Después de 25 h, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se filtró. El filtrado se destiló utilizando vacío por aspirador de agua para eliminar el exceso de alqueno. Se aisló un aceite rosa oscuro (209 g). El análisis por CG-EM de las diversas mezclas de reacción y el producto final se proporciona en la tabla 3. Como indica la tabla, toda la difenilamina reaccionó después de 20 horas y el producto oleoso de color rosa oscuro estaba compuesto por el 50,39% de difenilamina octilada mono-lineal, el 47,22% de difenilamina octilada di-lineal y el 2,4% de difenilamina octilada tri-lineal. Este es un producto deseable para la preparación de derivados de triazol porque no hay difenilamina sin reaccionar en el producto.

Ejemplo C: Datos temporales por CG-EM: alquilación utilizando Fulcat 220, 30% en peso, 30 h

Tabla 3

5

Producto químico	Tiempo h						
	5	10	15	20	25	30	dest
1-Octeno	10,67	11,69	4,21	5,65	1,69	0	0
DPA	10	2,04	0,23	0	0	0	0
Mono-alquilo total	68,22	61,81	64,84	43,33	40,43	24,99	50,39
Di-alquilo total	5,06	9,02	11,53	18,72	21,75	24,38	47,22
Tri-alquilo total	0	0	0	0,65	1,39	1,82	2,4

Ejemplo D: alquilación de difenilamina con 1-hepteno utilizando catalizador Fulcat 220, 30% en peso. En un matraz de fondo redondo de cuatro bocas y 500 ml equipado con una sonda de temperatura, embudo de adición, equipo de Dean Stark con condensador de reflujo y agitador superior se cargó difenilamina (100 g, 0,585 moles) y catalizador de arcilla Fulcat 220 (30 g). La mezcla se calentó a 95 °C en atmósfera de nitrógeno. Se añadió 1-hepteno (168 g, 1,685 moles) gota a gota durante dos horas. Después de la adición de 1-hepteno, la mezcla de reacción se mezcló a reflujo (95 °C) durante 25 h. Periódicamente, se tomaron muestras de reacción de 1 ml para CG-EM para verificar el progreso de la reacción. Después de 25 h, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se filtró. El filtrado se destiló aplicando vacío con aspirador de agua para eliminar el exceso de 1-hepteno. Se aisló un sólido rosa (113,45 g). El análisis por CG-EM de las diversas mezclas de reacción y el producto final se proporciona en la tabla siguiente. Como indica la tabla 4, después de 25 horas permaneció una cantidad significativa de difenilamina sin reaccionar principalmente debido a la temperatura de reacción más baja causada por el punto de ebullición más bajo de 1-hepteno en comparación con 1-octeno. Por lo tanto, cuando se utiliza la olefina de 7 carbonos, el proceso directo descrito anteriormente para las olefinas de 8 carbonos no puede producir el producto deseado. El producto sólido estaba compuesto por el 50,36% de difenilamina sin reaccionar, el 49,31% de difenilamina heptilada mono-lineal y solo el 0,32% de difenilamina heptilada di-lineal. Debido al alto nivel de difenilamina sin reaccionar, este producto no es deseable para la producción de derivados de triazol.

10

15

20

Ejemplo D: Datos temporales por CG-EM: alquilación utilizando Fulcat 220, 30% en peso, 25 h, 1-hepteno

25

Tabla 4

Producto químico	Tiempo h					
	5	10	15	20	25	dest
1-Hepteno	0	0	0	0	0	0
DPA	98,27	96,68	85	67,09	56,62	50,36
Mono-alquilo total	1,73	3,32	15,01	32,9	43,21	49,31
Di-alquilo total	0	0	0	0	0,18	0,32

Preparación de derivados de difenilamina alquilada de 1,2,4-triazol

30

Ejemplo 1: Preparación de 1-(N,N-bis(4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil)aminometil)-1,2,4-triazol. En un matraz de fondo redondo de tres bocas de 500 ml equipado con una sonda de temperatura, agitador superior y equipo de Dean Stark se cargó VANLUBE® 81 (difenilamina dioctilada) (150 g, 0,381 moles), 1,2,4-triazol (26,5 g, 0,383 moles), paraformaldehído (12,5 g, 0,383 moles) y agua (7 g, 0,388 moles). 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 aceite de color ámbar claro (175 g). RMN de ¹H CDCl₃ δ ppm - 0,74 (s, 18H), 1,35 (s, 12H), 1,71 (s, 4H), 6,02 (s, 2H, CH₂), 6,99 (d, aromático, 2H), 7,01 (d, aromático, 2H), 7,29 (d, aromático 2H), 7,31 (d, aromático, 2H), 7,96 (2s, triazol C3 y C5 2H), RMN de ¹³C en CDCl₃ δ ppm - 151,12 (triazol C3), 144,47 (triazol C5), 143 (C aromático), 142,52 (C aromático), 127 (CH aromático), 120,28 (CH aromático), 66,08 (CH₂), 55,69 (CH₂), 37,79 (C terc), 32,07 (C terc), 31,55 (CH₃), 31,26 (CH₃).

35

40

45

Ejemplo 2: Preparación de un derivado de difenilamina mixta butilada/octilada de 1,2,4-triazol. En un matraz de fondo redondo de tres bocas de 500 ml equipado con una sonda de temperatura, agitador superior y equipo de Dean Stark

se cargó VANLUBE® 961 (difenilamina mixta butilada/octilada) (150 g, 0,506 mol), 1,2,4-triazol (35 g, 0,506 moles), paraformaldehído (16,5 g, 0,50 moles) y agua (9,3 g, 0,516 moles). 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 aceite de color ámbar claro (185,26 g).

Ejemplo 3: Preparación de derivado de difenilamina nonilada de 1,2,4-triazol En un matraz de fondo redondo de tres bocas de 500 ml equipado con una sonda de temperatura, agitador superior y equipo de Dean Stark con condensador de reflujo se cargaron NAUGALUBE® 438L (difenilamina dinonilada) (200 g, 0,474 moles), 1,2,4-triazol (32,8 g, 0,474 moles), paraformaldehído (16,3 g, 0,49 moles) y agua (9,0 g, 0,49 moles). 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 aceite viscoso rosa pálido (215,98 g).

Ejemplo 4A: Preparación de derivado de triazol de la difenilamina alquilada octilada lineal del ejemplo A. En un matraz de fondo redondo de tres bocas de 500 ml equipado con una sonda de temperatura, agitador superior y equipo de Dean Stark se cargaron la difenilamina octilada lineal del ejemplo A (150 g, 0,535 moles), 1,2,4-triazol (36,8 g, 0,532 moles), paraformaldehído (18 g, 0,55 moles) y agua (9,8 g, 0,544 moles). 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 semisólido de color ámbar (187,5 g).

Ejemplo 5B: Derivado de triazol de la difenilamina octilada lineal del ejemplo B. En un matraz de fondo redondo de tres bocas de 500 ml equipado con una sonda de temperatura, agitador superior y equipo de Dean Stark se cargaron la difenilamina octilada lineal del ejemplo B (150 g, 0,471 mol), 1,2,4-triazol (33,0 g, 0,477 moles), paraformaldehído (15,8 g, 0,484 moles) y agua (9,0 g, 0,499 moles). 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 rojizo oscuro (184,05 g).

Ejemplo 6C: Derivado de triazol de la difenilamina lineal octilada del ejemplo C. En un matraz de fondo redondo de tres bocas de 500 ml equipado con una sonda de temperatura, agitador superior y equipo de Dean Stark se cargaron la difenilamina octilada lineal del ejemplo C (150 g, 0,514 moles), 1,2,4-triazol (35,5 g, 0,514 moles), paraformaldehído (17,2 g, 0,527 moles) y agua (9,4 g, 0,522 moles). 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 rojizo oscuro (188,52 g).

Ejemplo 7D: Derivado de triazol de la difenilamina heptilada lineal del ejemplo D. En un matraz de fondo redondo de tres bocas de 500 ml equipado con una sonda de temperatura, agitador superior y equipo de Dean Stark se cargaron la difenilamina heptilada lineal del ejemplo D (100 g, 0,514 moles), 1,2,4-triazol (35,5 g, 0,514 moles), paraformaldehído (17,2 g, 0,527 moles) y agua (9,4 g, 0,522 moles). 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 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 (138,25 g).

60 Estudios de volatilidad sobre difenilaminas alquiladas

Se realizó un estudio de volatilidad sobre las diversas muestras de difenilamina alquiladas preparadas. La volatilidad se determinó en atmósfera de nitrógeno utilizando un analizador termogravimétrico modelo Q 500 de TA Instruments. El tamaño de la muestra fue de aproximadamente 11 mg para cada análisis. El ensayo se realizó con un programa de aumento de temperatura de 20 °C/minuto, comenzando a temperatura ambiente y terminando a 800 °C. Las muestras analizadas fueron: Ejemplo A, Ejemplo B, Ejemplo C y Ejemplo D. Además, se analizaron tres muestras comerciales

de difenilamina alquilada: NAUGALUBE® 438L, una difenilamina nonilada comercial, VANLUBE® 81, una difenilamina dioctilada comercial y VANLUBE® 961, una difenilamina butilada/octilada comercial. Se determinó la temperatura a la que se observó una pérdida de peso del 10%, una pérdida de peso del 50% y una pérdida de peso del 90% de la muestra. Los resultados se representan en el gráfico de la figura 2. Los resultados ilustran claramente la volatilidad significativamente reducida de las difenilaminas octiladas y noniladas frente a la difenilamina heptilada, lo que hace que estos aditivos sean más favorables para lubricantes. La alta volatilidad de la difenilamina heptilada se debe a dos factores: en primer lugar, el menor peso molecular de un producto heptilado frente a los productos octilados y nonilados; y en segundo lugar, la reactividad significativamente más deficiente de una olefina basada en hepteno para producir un producto alquilado causada por su punto de ebullición mucho más bajo en comparación con olefinas de tipo octeno y noneno. Por lo tanto, las difenilaminas heptiladas son inherentemente más difíciles de preparar y tienen una volatilidad considerablemente mayor.

Estudios de volatilidad en derivados de difenilamina alquilada de 1,2,4-triazol

Se realizó un estudio de volatilidad sobre los diversos derivados de difenilamina alquilada de triazoles. La volatilidad se determinó en atmósfera de nitrógeno utilizando un analizador termogravimétrico modelo Q 500 de TA Instruments. El tamaño de la muestra fue de aproximadamente 11 mg para cada análisis. El ensayo se realizó con un programa de aumento de temperatura de 20 °C/minuto, comenzando a temperatura ambiente y terminando a 800 °C. Las muestras analizadas fueron: Ejemplo 1, Ejemplo 2, Ejemplo 3, Ejemplo 4A, Ejemplo 5B, Ejemplo 6C y Ejemplo 7D. Se determinó la temperatura a la que se observó una pérdida de peso del 10%, una pérdida de peso del 50% y una pérdida de peso del 90% de la muestra. Los resultados se representan en el gráfico de la figura 3. Los resultados ilustran claramente la volatilidad significativamente reducida de los derivados de difenilamina octilada y nonilada de triazol frente al derivado de difenilamina heptilada de triazol, lo que hace que estos aditivos sean más favorables para lubricantes. La alta volatilidad del derivado de difenilamina heptilada de triazol se debe a dos factores: en primer lugar, el menor peso molecular de un producto heptilado frente a los productos octilados y nonilados; y en segundo lugar, la reactividad significativamente más deficiente de una olefina basada en hepteno para producir un producto alquilado causada por su punto de ebullición mucho más bajo en comparación con olefinas de tipo octeno y noneno. Por lo tanto, los derivados de difenilamina heptilada de triazol son inherentemente más difíciles de preparar y tienen una volatilidad considerablemente mayor.

Preparación de derivados de difenilamina alquilada de triazol en un diluyente de éster sintético

Ejemplo 8: Preparación de 1-[di-(4-octilfenil)aminometil]triazol en éster sintético. Se añadieron aceite de éster sintético HATCOL® 2965 (47,8 g), 1,2,4-triazol (7,0 g), 4,4'-di-octildifenilamina (VANLUBE® 81, 39,3 g) y paraformaldehído (3,0 g) a un matraz de reacción de 3 bocas y 500 ml, que estaba equipado con un controlador de temperatura, agitador y condensador. La mezcla se precalentó a 120 °C durante 1 hora para crear una solución uniforme. Posteriormente, la temperatura de reacción se elevó a 125 °C y se aplicó vacío con aspirador al matraz. La reacción se mantuvo a 125 °C durante 3 horas. El producto de reacción se filtró a 120 °C después de completar la reacción. El producto resultante contenía aproximadamente el 50% de aceite diluyente sintético HATCOL® y tenía un contenido de nitrógeno del 5,6% en peso.

Ejemplo 9: Preparación de 1-[di-(4-butil/octilfenil)aminometil]triazol en éster sintético: Se añadieron aceite de éster sintético HATCOL® 2965 (40,7 g), 1,2,4-triazol (7,3 g), difenilamina octilada butilada (VANLUBE® 961, 32,2 g) y paraformaldehído (3,0 g) a un matraz de reacción de 3 bocas de 500 ml, que estaba equipado con controlador de temperatura, agitador y condensador. La mezcla se precalentó a 120 °C durante 1 hora para crear una solución uniforme. Posteriormente, la temperatura de reacción se elevó a 125 °C y se aplicó vacío con aspirador al matraz. La reacción se mantuvo a 125 °C durante 3 horas. El producto de reacción se filtró a 120 °C después de completar la reacción. El producto resultante contenía aproximadamente el 50% de aceite diluyente sintético HATCOL® y tenía un contenido de nitrógeno del 6,9% en peso.

Preparación de derivados de difenilamina alquilada de triazol en un diluyente de aceite de proceso

Ejemplo 10: 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%. En un matraz de fondo redondo de tres bocas de 500 ml equipado con una sonda de temperatura, agitador superior y equipo de Dean Stark se cargaron 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 mezclador 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).

Ejemplo 11: Preparación de un derivado de difenilamina mixta butilada/octilada de 1,2,4-triazol en un aceite de proceso al 50%. En un matraz de fondo redondo de tres bocas de 500 ml equipado con una sonda de temperatura, agitador superior y equipo de Dean Stark se cargaron VANLUBE® 961 (difenilamina mixta butilada/octilada) (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).

Ejemplo 12 (comparativo): Preparación de 1-[di (4-octilfenil)aminometil]tolutriazol. En un matraz de fondo redondo de tres bocas de 500 ml equipado con una sonda de temperatura, agitador superior y equipo de Dean Stark se cargaron VANLUBE® 81 (190,0 g, 0,482 moles), tolutriazol (65,0 g, 0,488 moles), paraformaldehído (15,7 g, 0,481 moles) y agua (8,7 g, 0,483 moles). 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 aceite ligero que cristalizó dando una masa sólida a temperatura ambiente (265,62 g).

Forma física de derivados de difenilamina alquilada de triazol

Se observaron las muestras siguientes a lo largo de un período prolongado de tiempo para evaluar la formación de turbidez, cristalización o precipitación. Los resultados se tabulan en la tabla 5. Los resultados muestran claramente que los derivados de difenilamina alquilada de triazol siguen siendo líquidos transparentes o aceites transparentes en condiciones de almacenamiento prolongado. Sin embargo, los derivados de difenilamina alquilados análogos de tolutriazol son sólidos en forma pura o forman cristales fácilmente cuando se diluyen en un aceite de proceso al 50%.

25

Tabla 5

Muestra	Descripción	Dilución	Apariencia inicial	Tiempo de almacenamiento	Apariencia después del almacenamiento
Ejemplo 8	Derivado de difenilamina t-octilada de triazol	50% en éster	Líquido marrón transparente	24 meses	Líquido marrón transparente
Ejemplo 9	Derivado de difenilamina mixta t-butilada/t-octilada de triazol	50% en éster	Líquido marrón oscuro transparente	24 meses	Líquido marrón oscuro transparente
Ejemplo 10	Derivado de difenilamina t-octilada de triazol	50% en aceite de proceso	Líquido marrón claro transparente	4 meses	Líquido marrón claro transparente
Ejemplo 11	Derivado de difenilamina mixta t-butilada/t-octilada de triazol	50% en aceite de proceso	Líquido marrón transparente	4 meses	Líquido marrón transparente
Ejemplo 2	Derivado de difenilamina mixta t-butilada/t-octilada de triazol	Ninguna (puro)	Aceite viscoso marrón oscuro transparente	4 meses	Aceite viscoso marrón oscuro transparente
Ejemplo 1	Derivado de difenilamina t-octilada de triazol	Ninguna (puro)	Aceite marrón transparente	4 meses	Aceite marrón transparente
Ejemplo 3	Derivado de difenilamina nonilada de triazol	Ninguna (puro)	Aceite viscoso amarillo transparente	3 meses	Aceite viscoso amarillo transparente
Ejemplo 12 (comparativo)	Derivado de difenilamina t-octilada de tolutriazol	Ninguna (puro)	Sólido	3 meses	Sólido
VANLUBE® 887 (comparativo)	Derivado de difenilamina t-octilada de tolutriazol	50% en aceite de proceso	Líquido ámbar claro transparente	El producto comercial forma fácilmente cristales en el almacenamiento durante cortos períodos de tiempo.	

Evaluación antioxidante de derivados de difenilamina alquilada de triazol y comparación con derivados de difenilamina alquilada de tolutriazol

5 El ensayo de oxidación en recipiente a presión giratorio (RPVOT, ASTM D 2272) es un ensayo de oxidación de aceite de turbina utilizado como herramienta de control de calidad para aceites de turbina nuevos y usados de composición conocida, así como una herramienta de investigación para estimar la estabilidad oxidativa de aceites experimentales. El ensayo evalúa la estabilidad oxidativa del aceite de turbina a temperaturas elevadas y presiones de oxígeno y en presencia de un catalizador de oxidación de bobina de cobre y agua. Un recipiente a presión de vidrio giratorio proporciona el máximo contacto de aceite y oxígeno. Los resultados se comunican en función del tiempo hasta una caída de 25 psi en la presión de oxígeno. El aceite de ensayo, la bobina de cobre y el agua se disponen en el recipiente a presión de oxidación de vidrio. El recipiente se sella y se presuriza a 90 psi de oxígeno. El recipiente presurizado se dispone en un baño de alta temperatura mantenido a 150 °C y se hace girar continuamente durante todo el período de ensayo. El ensayo se supervisa para determinar el consumo de oxígeno. El tiempo desde el comienzo del ensayo hasta el punto en que la presión del recipiente ha caído 25 psi se define como la vida de oxidación o el tiempo de inducción de oxidación.

Figura 1: En la figura 1 se puede observar que el efecto antioxidante esperado basado en la adición del DTC cae a lo largo de la línea de puntos recta. Si bien el efecto sinérgico en términos de antioxidación de hecho cae por encima de la relación 1:1, es sorprendente que el efecto antioxidante sinérgico sea significativamente mayor con el derivado de triazol en comparación con el derivado de tolutriazol. Además, el efecto sinérgico antioxidante en el intervalo de evaluación de la patente de Estados Unidos N° 6.743.759 es mucho mayor cuando se utiliza el derivado de triazol {1-[di(4-octilfenil)aminometil]triazol} en comparación con el derivado de tolutriazol {1-[di(4-octilfenil)aminometil]tolutriazol}. Nota en la figura 1:

1) la línea discontinua con puntos triangulares son resultados estimados tomados directamente de la figura 1 de la patente de Estados Unidos N° 6.743.759.

2) la línea discontinua con puntos cuadrados son resultados reevaluados en las mismas condiciones que se informa en la patente de Estados Unidos N° 6.743.759.

3) la línea continua con puntos en forma de rombo reemplaza 1-[di(4-octilfenil)aminometil]tolutriazol por 1-[di(4-octilfenil)aminometil]triazol y representa la invención.

Con referencias a la tabla 6 siguiente, se prepararon mezclas A-P añadiendo una cantidad apropiada de bis(di-n-butilditiocarbamato) de metileno - "DTC" y 1-[di(4-octilfenil)aminometil]tolutriazol - "derivado de tolutriazol" o 1-[di(4-octilfenil)aminometil]triazol - "derivado de triazol" a un aceite base (Exxon 150, fabricado por ExxonMobil Corp.). Las relaciones de bis(di-n-butilditiocarbamato) de metileno:1-[di(4-octilfenil)aminometil]tolutriazol o triazol [(a):(b)] tenían como objetivo duplicar puntos específicos definidos en la patente de Estados Unidos N° 6.743.759; la mezcla A (ejemplo comparativo) y la mezcla E (ejemplo de la invención) proporcionan una relación (a):(b) de 5,73; la mezcla B (ejemplo comparativo) y la mezcla F (ejemplo de la invención) proporcionan una relación (a):(b) de 11,5; la mezcla C (ejemplo comparativo) y la mezcla G (ejemplo de la invención) proporcionan una relación (a):(b) de 19,2; la mezcla D (ejemplo comparativo) y la mezcla H (ejemplo de la invención) proporcionan una relación (a):(b) de 1,0. Como se puede observar en todos los casos, las mezclas de la invención con el derivado de triazol funcionan significativamente mejor que las mezclas comparativas con el derivado de tolutriazol.

Las mezclas I-K muestran la respuesta aditiva individual para DTC, el derivado de tolutriazol y el derivado de triazol.

Las mezclas L-O muestran el efecto cuando el 1-[di(4-octilfenil)aminometil]triazol se reemplaza por un 1-[di(2-etilhexil)aminometil]triazol, un derivado de triazol estructuralmente diferente. Los resultados muestran que en todos los casos no se observa ningún efecto sinérgico. Téngase en cuenta que la tasa de tratamiento de 1-[di(2-etilhexil)aminometil]triazol se corrige para tener en cuenta un nivel de actividad diferente (o contenido de nitrógeno).

La mezcla P muestra la respuesta aditiva individual para 1-[di(2-etilhexil)aminometil]triazol.

ES 2 769 088 T3

Tabla 6									
Mezclas	Tipo	A	B	C	D	E	F	G	H
(a) VANLUBE® 7723	bis(dibutilditiocarbamato) de metileno	0,43	0,46	0,48	0,25	0,43	0,46	0,48	0,25
VANLUBE® 887E (5,4%)	1-[di-(4-octilfenil)aminometil]tolutriazol (en éster sintético al 50%)	0,15	0,081	0,05	0,5				
(b) VANLUBE® 887E (5,4%)	1-[di-(4-octilfenil)aminometil]tolutriazol (excluido el peso del éster sintético)	0,075	0,04	0,025	0,25				
Ejemplo 8 (5,6%)	1-[di-(4-octilfenil)aminometil]triazol (en éster sintético al 50%)					0,15	0,081	0,05	0,5
(b) Ejemplo 8 (5,6%)	1-[di-(4-octilfenil)aminometil]triazol (excluido el peso del éster sintético)					0,075	0,04	0,025	0,25
IRGAMET® 30 (17,4%)	1-[di-(2-etilhexil)aminometil]triazol								
Exxon® 150SN	Aceite base del grupo 1	99,42	99,46	99,47	99,25	99,42	99,46	99,47	99,25
Relación en masa (a):(b)		5,73	11,5	19,2	1,0	5,73	11,5	19,2	1,0
Total (a) + (b)		0,51	0,5	0,51	0,5	0,51	0,5	0,51	0,5
Total		100	100	100	100	100	100	100	100
Apariencia a TA									
RPVOT									
Ensayo 1	minutos	901	506	391	1122	1138	893	544	1422
Ensayo 2	minutos	973	573	367	1025	1103	1038	693	1079
Ensayo 3	minutos				1147	1280	924		
Promedio	minutos	937	540	379	1098	1234	952	619	1251

Mezclas	Tipo	I	J	K	L	M	N	O	P
(a) VANLUBE® 7723	bis(dibutilditiocarbamato) de metileno	0,5			0,43	0,46	0,48	0,25	
VANLUBE® 887E (5,4%)	1-[di-(4-octilfenil)aminometil]tolutriazol (en éster sintético al 50%)		1						
VANLUBE® 887E (5,4%)	1-[di-(4-octilfenil)aminometil]tolutriazol (excluido el peso del éster sintético)		0,5						
Ejemplo 8 (5,6%)	1-[di-(4-octilfenil)aminometil]triazol (en éster sintético al 50%)			1					
Ejemplo 8 (5,6%)	1-[di-(4-octilfenil)aminometil]triazol (excluido el peso del éster sintético)			0,5					
(b) IRGAMET® 30 (17,4%)	1-[di-(2-etilhexil)aminometil]triazol				0,048	0,026	0,016	0,161	0,322
Exxon® 150SN	Aceite base del grupo 1	99,5	99	99	99,522	99,514	99,504	99,589	99,678
Relación en masa (a):(b)					8,96	17,7	30	1,55	
Total (a) + (b)					0,48	0,49	0,50	0,41	
Total		100	100	100	100	100	100	100	100
Apariencia a TA									
RPVOT									
Ensayo 1	minutos	31	1057	1035	55,5	58	57	55	48,5
Ensayo 2	minutos	35	1003	779					
Ensayo 3	minutos		980						
Promedio	minutos	33	1013	922	55,5	58	57	55	48,5

Las formas de realización anteriores han mostrado diversos aspectos de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Una composición antioxidante que comprende:
- 5 (a) bis(di-n-butilditiocarbamato) de metileno; y
- (b) un derivado de difenilamina alquilada de 1,2,4-triazol en el que el grupo alquilo en al menos uno de los grupos fenilo es C₈ o superior y,
- 10 en la que la relación en porcentaje de masa (a):(b) varía de más de 1:2 a 50:1.
2. La composición antioxidante de la reivindicación 1, en la que la relación en porcentaje de masa (a):(b) varía de más de 1:1 a 20:1.
- 15 3. La composición antioxidante de la reivindicación 1, en la que el derivado de difenilamina de 1,2,4-triazol comprende uno o más de 1-[di-(4-octilfenil)aminometil]triazol, 1-[di-(4-nonilfenil)aminometil]triazol y 1-[di-(4-mixto butil/octilfenil)aminometil]triazol.
- 20 4. La composición antioxidante de la reivindicación 2, en la que el derivado de difenilamina de 1,2,4-triazol comprende uno o más de 1-[di-(4-octilfenil)aminometil]triazol, 1-[di-(4-nonilfenil)aminometil]triazol y 1-[di-(4-mixto butil/octilfenil)aminometil]triazol.
5. Una composición lubricante que comprende una cantidad principal de un aceite base y una composición antioxidante que comprende:
- 25 (a) bis(di-n-butilditiocarbamato) de metileno; y
- (b) un derivado de difenilamina alquilada de 1,2,4-triazol en el que el grupo alquilo en al menos uno de los grupos fenilo es C₈ o superior,
- 30 en la que la composición antioxidante está presente en una cantidad del 0,001 al 5,0% en peso, con respecto al peso total de la composición lubricante, y en la que la relación de porcentaje en masa (a):(b) varía de más de 1:2 a 50:1.
- 35 6. La composición lubricante de la reivindicación 5, en la que la relación en porcentaje de masa (a):(b) varía de más de 1:1 a 20:1.
7. La composición lubricante de la reivindicación 5, en la que el derivado de difenilamina de 1,2,4-triazol comprende uno o más de 1-[di-(4-octilfenil)aminometil]triazol, 1-[di-(4-nonilfenil)aminometil]triazol y 1-[di-(4-mixto butil/octilfenil)aminometil]triazol.
- 40 8. La composición lubricante de la reivindicación 6, en la que el derivado de difenilamina de 1,2,4-triazol comprende uno o más de 1-[di-(4-octilfenil)aminometil]triazol, 1-[di-(4-nonilfenil)aminometil]triazol y 1-[di-(4-mixto butil/octilfenil)aminometil]triazol.
- 45 9. La composición lubricante de la reivindicación 5, en la que la cantidad antioxidante eficaz es del 0,1 al 3,0% en peso, con respecto al peso total de la composición lubricante.
10. La composición lubricante de la reivindicación 9, en la que la cantidad eficaz antioxidante es del 0,5 al 0,75% en peso, con respecto al peso total de la composición lubricante.
- 50 11. La composición lubricante de la reivindicación 5, en la que la composición está sustancialmente desprovista de fenil- α -naftilamina alquilada (APANA).

(a) bis(dibutilditiocarbamato) de metileno (DTC) y
 (b) 1-[di(4-octilfenil)aminometil]triazol o tolutriazol
 Concentración de aditivo no diluido total 0,50%
 Aceite base: Exxon 150 SN L.P.

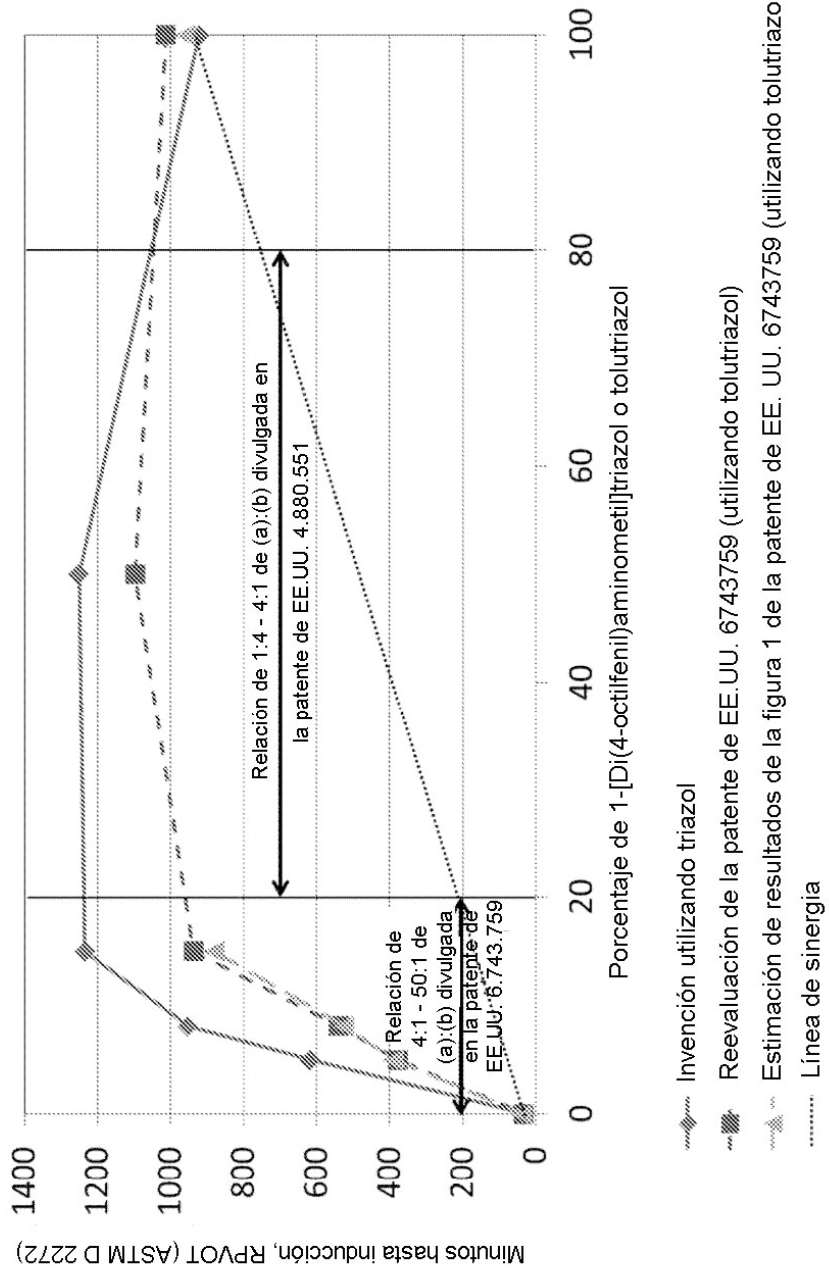


FIGURA 1

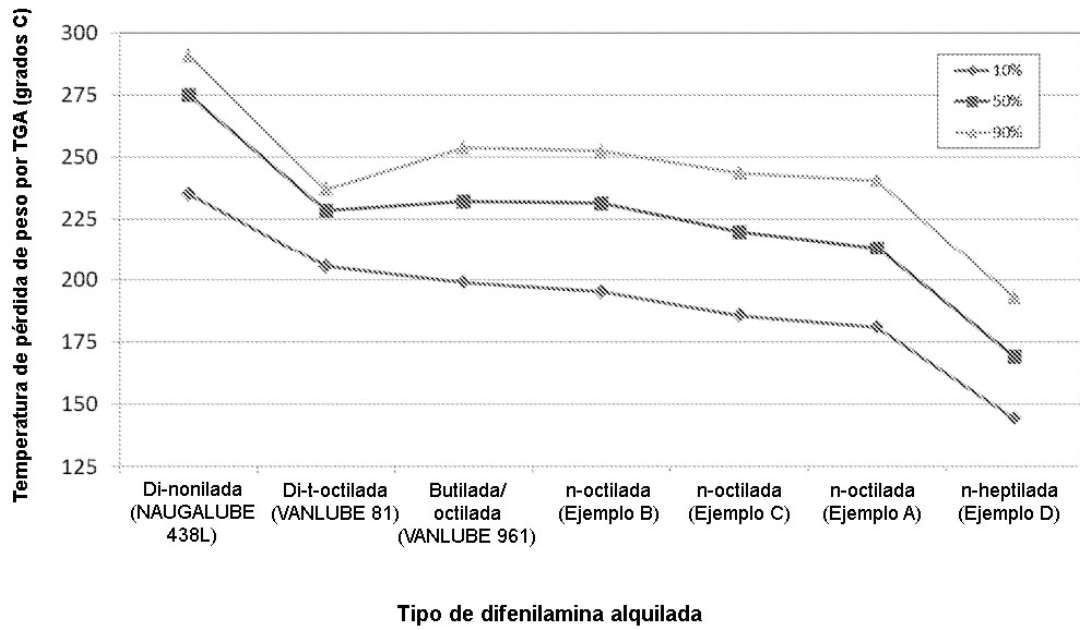


FIGURA 2

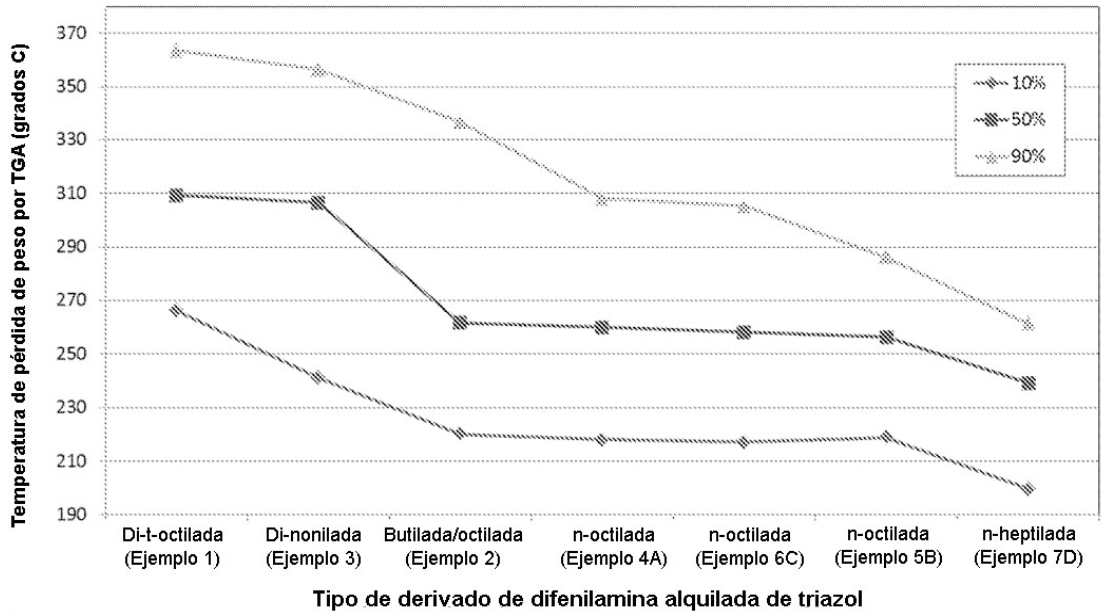


FIGURA 3