



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 803 753

(51) Int. CI.:

C10M 133/44 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 02.08.2016 PCT/US2016/045137

(87) Fecha y número de publicación internacional: 23.02.2017 WO17030782

96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 02.08.2016 E 16837480 (9)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 22.04.2020 EP 3334810

(54) Título: Aditivo para composiciones lubricantes que comprenden un compuesto de organomolibdeno que contiene azufre y uno libre de azufre, y un triazol

(30) Prioridad:

14.08.2015 US 201562205240 P 14.08.2015 US 201562205250 P

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 29.01.2021

(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

DESCRIPCIÓN

Aditivo para composiciones lubricantes que comprenden un compuesto de organomolibdeno que contiene azufre y uno libre de azufre, y un triazol

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

10

35

- La invención describe una nueva composición que es eficaz para reducir la corrosión de Cu y Pb de aceites para motores que contienen altos niveles de compuestos de organomolibdeno. La invención también describe nuevas composiciones de aceite para motores que contienen altos niveles de molibdeno que son resistentes a la corrosión de Cu y Pb. La invención también describe un método para reducir la corrosión de Cu y Pb en aceites para motores formulados con altos niveles de compuestos de organomolibdeno.
 - La composición comprende (A) un compuesto de organomolibdeno que contiene azufre, (B) un compuesto de organomolibdeno libre de azufre y (C) triazol o un triazol derivado.
- Las nuevas composiciones de aceite para motores comprenden: (A) un compuesto de organomolibdeno que contiene azufre, (B) un compuesto de organomolibdeno libre de azufre, (C) triazol o un triazol derivado, (D) uno o más aceites de base y, opcionalmente, (E) uno o más aditivos seleccionados del grupo que incluye antioxidantes, dispersantes, detergentes, aditivos contra el desgaste, aditivos para presiones extremas, modificadores de la fricción, inhibidores de la herrumbre, inhibidores de la corrosión, agentes de hinchamiento de juntas, agentes antiespumantes, reductores del punto de vertido y modificadores del índice de viscosidad.
- El método para reducir la corrosión de Cu y Pb implica añadir la composición anterior, bien como una combinación, bien como componentes individuales o bien como una combinación o componentes individuales en combinación con los aditivos opcionales descritos en (E), a un aceite lubricante para motores que se determina que es corrosivo para Cu y/o Pb según se determina mediante la prueba de laboratorio de corrosión a alta temperatura ASTM D 6594 cuando al menos uno de A, B o C no están presentes. Un aceite corrosivo para Cu es uno que presente un incremento del nivel de Cu del aceite usado al final de la prueba por encima del máximo de 20 ppm para la especificación CJ-4 para gasóleo para motores de gran potencia. Un aceite corrosivo para Pb es uno que presente un incremento del nivel de Pb del aceite usado al final de la prueba por encima del máximo de 120 ppm para la especificación CJ-4 para gasóleo para motores de gran potencia.

30 Descripción de la técnica anterior

Las Solicitudes de EE. UU. 20100173808 y 20080200357 describen el uso de triazoles derivados, pero el molibdeno no está presente o se menciona. La Solicitud de EE. UU. 20040038835 describe triazoles derivados pero no muestra el uso de combinaciones de compuestos de molibdeno. La Patente de EE. UU. 5580482 describe triazoles derivados usados en aceites de éster de triglicérido pero el molibdeno no se menciona o está presente. El documento US 2011/0237474 A1 divulga una composición lubricante con bajo contenido de fósforo que incluye un compuesto de organomolibdeno en una cantidad que proporcione aproximadamente de 0,1 a 800 ppm de Mo, un fenol impedido, un ditiocarbamato y una difenilamina alquilada.

Sumario de la invención

- Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de lubricación para reducir la corrosión de cobre y/o plomo según se define en la reivindicación 1. La composición de lubricación comprende una base de lubricante y una composición de aditivos que comprende (A) un compuesto de organomolibdeno libre de azufre que es un complejo de éster/amida de molibdeno, (B) un compuesto de organomolibdeno que contiene azufre y (C) un derivado de triazol preparado al hacer reaccionar 1,2,4-triazol, una fuente de formaldehido y una amina. El derivado de triazol se selecciona de un derivado difenilamínico alquilado de triazol y un derivado alquilamínico de triazol. La relación de (A):(B) basada en el contenido de molibdeno es de 0,5:1 a 2:1 y el contenido de molibdeno total de (A) y (B) es de 75 ppm a 320 ppm, y (C) el derivado de triazol está presente en una cantidad de 0,005-0,4% en peso de la composición lubricante.
- Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un método para reducir la corrosión a alta temperatura en motores diésel de gran potencia según se define en la reivindicación 9. El método comprende las etapas de:
 - (1) determinar si un aceite para motores diésel de gran potencia es corrosivo para Cu y/o Pb según la prueba de laboratorio de corrosión a alta temperatura ASTM D 6594 cuando al menos uno de los siguientes está ausente del aceite para motores:

- (A) una fuente de organomolibdeno libre de azufre,
- (B) una fuente de organomolibdeno que contiene azufre, y
- (C) un derivado de triazol preparado a partir de 1,2,4-triazol, una fuente de formaldehído y una fuente de amina; y
- (2) si se determina que el aceite para motores es corrosivo según la etapa (1), añadir al aceite para motores uno o más de los componentes (A), (B) y (C) de modo que la cantidad total de los componentes sea como se presenta en la reivindicación 1.

según se define en la reivindicación 9.

10

15

20

25

30

55

Se sabe que el uso de compuestos de organomolibdeno en lubricantes proporciona un número de propiedades beneficiosas incluyendo protección contra la oxidación, protección contra el desgaste, y reducción de la fricción para un comportamiento económico mejorado del combustible. Generalmente, hay dos clases de compuestos de molibdeno que se utilizan para alcanzar estos beneficios. Existen los compuestos de organomolibdeno que contienen azufre, de los que los mejor conocidos son los ditiocarbamatos de molibdeno y compuestos de organomolibdeno trinucleares, y los compuestos de organomolibdeno libres de azufre, de los que los mejor conocidos son los ésteres de organomolibdato y los carboxilatos de molibdeno. 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 para motores, principalmente aceites para motores diésel de gran potencia. La corrosión para aceites para motores diésel se determina usando la prueba de laboratorio de corrosión a alta temperatura ASTM D 6594. Los aceites fallarán con respecto a la corrosión de Cu si después de la prueba el aceite usado tiene un incremento del nivel de Cu que supere 20 ppm. Los aceites fallarán con respecto a la corrosión de Pb si el aceite usado al final de la prueba tiene un incremento del nivel de Pb que supere 120 ppm. Este problema de corrosión ha limitado el nivel de compuestos de organomolibdeno que se pueden usar en lubricantes, especialmente aceites para motores diésel de gran potencia. Basándose en el tipo de compuesto de molibdeno seleccionado, bien Cu, bien Pb o bien ambos pueden ser problemáticos para la corrosión. Así, se usan niveles muy bajos de compuestos de organomolibdeno, y a veces nada en absoluto, en ciertas formulaciones de aceite para motores diésel de gran potencia a fin de pasar la ASTM D 6594. Esto tiende a ser una limitación importante para formular aceites de motor para cárteres, especialmente aceites para motores diésel de gran potencia, puesto que los compuestos de molibdeno pueden ser bastante valiosos para mejorar las otras propiedades indicadas anteriormente. Así, existe una necesidad de reducir la corrosión de Cu y Pb de compuestos de organomolibdeno cuando se usen en aceite para motores, y especialmente formulaciones de aceite para motores diésel de gran potencia. Específicamente, existe una necesidad de pasar la prueba de laboratorio de corrosión a alta temperatura ASTM D 6594 para la corrosión de Cu y Pb en formulaciones de aceite para motores que contienen compuestos de organomolibdeno. Esta invención proporciona composiciones y métodos para alcanzar estos objetivos.

Incluso pequeñas mejoras en la protección contra la corrosión de Cu y Pb en presencia de compuestos de organomolibdeno resultaría de un valor significativo en formulaciones de aceite para motores avanzadas. Por ejemplo, incluso la capacidad para incrementar el nivel de molibdeno de 0-25 ppm a 75-200 ppm en una formulación de aceite para motores diésel de gran capacidad permitiría el uso de molibdeno para controlar mejor la oxidación y una protección contra el desgaste.

Esta invención permite el uso de niveles significativamente superiores de compuestos de organomolibdeno (al menos hasta 320 ppm, y posiblemente hasta 800 ppm) en formulaciones de aceite para motores que se requiere que pasen la prueba de laboratorio de corrosión a alta temperatura ASTM D 6594. Además, la corrosividad de las formulaciones de aceite para motores también se evaluó al modificar la temperatura y la duración de la prueba usadas en ASTM D 6594, donde se usaban una temperatura superior y una duración de la prueba más corta en comparación con ASTM D 6594. Estos incluyen principalmente aceites para motores diésel de gran potencia. Sin embargo, la invención debe tener utilidad en una formulación de aceite para motores cuando la corrosión de Cu y Pb puedan ser un problema. Otros ejemplos incluyen aceites para motores de coches de pasajeros, gasóleos marinos, gasóleos ferroviarios, aceites para motores de gas natural, aceites para motores de carreras, aceites para motores híbridos, aceites para motores de gasolina y diésel turbosobrealimentados, aceites para motores usados en motores equipados con tecnología de inyección directa y motores de combustión interna de dos y cuatro tiempos.

La Solicitud de EE. UU. 20040038835 describe triazoles derivados y muestra su uso con compuestos de organomolibdeno bien que contienen azufre o bien libres de azufre, pero no muestra la combinación de compuestos de organomolibdeno tanto libres de azufre como que contienen azufre como críticos para conseguir protección contra la corrosión de Cu y Pb, y tampoco muestra el uso de estos compuestos para reducir la corrosión de cobre. Solo se muestra una reducción de la corrosión de Pb.

Esta invención proporcionará la capacidad de usar niveles superiores de organomolibdeno en aceites para motores diésel de gran potencia para resolver una variedad de posibles problemas de comportamiento incluyendo control

mejorado de la oxidación, control mejorado de depósitos, mejor protección contra el desgaste, reducción de la fricción y mejoras en la economía del combustible y la robustez y la durabilidad globales del lubricante.

Esta invención puede representar un modo muy económico de proporcionar un pequeño incremento en el contenido de molibdeno de aceites para motores diésel de gran potencia. La mayoría de los gasóleos para motores de gran potencia actuales no contienen molibdeno o, si lo contienen, a niveles muy bajos (menos de 50 ppm). Esta invención podría proporcionar el uso de 50 a 800 ppm, preferiblemente 75-320 ppm de molibdeno de un modo económico. Son posibles niveles superiores de molibdeno con esta tecnología pero a un coste superior.

Componente A - Compuestos de organomolibdeno que contienen azufre

5

15

50

55

- El compuesto de organomolibdeno que contiene azufre puede ser mono-, di-, tri- o tetranuclear según se describe en la Patente de EE. UU. 6723685. Se prefieren compuestos de organomolibdeno que contienen azufre dinucleares y trinucleares. Más preferiblemente, el compuesto de organomolibdeno que contiene azufre se selecciona del grupo que consiste en ditiocarbamatos de molibdeno (MoDTC), ditiofosfatos de molibdeno (MoDTP), ditiofosfinatos de molibdeno, xantatos de molibdeno, sulfuros de molibdeno y sus mezclas.
- Los compuestos de organomolibdeno que contienen azufre que se pueden usar incluyen compuestos de molibdenoazufre trinucleares como los descritos en la Memoria Descriptiva de Patente Europea EP 1 040 115 y la Patente de
 EE. UU. 6232276, ditiocarbamatos de molibdeno como los descritos en las Patentes de EE. UU. 4098705, 4178258,
 5627146 y la Solicitud de Patente de EE. UU. 20120264666, ditiocarbamatos de oximolibdeno sulfurizados como los
 descritos en la Patente de EE. UU. 3509051 y 6245725, ditiocarbamatos de oxisulfuro de molibdeno como los descritos
 en la Patente de EE. UU. 3356702 y 5631213, ditiocarbamatos de molibdeno altamente sulfurizados como los
 descritos en la Patente de EE. UU. 7312348, ditiocarbamatos de oxisulfuro de molibdeno altamente sulfurizados como los
 descritos en la Patente de EE. UU. 7524799, complejos de imina-ditiocarbamato de molibdeno como los descritos en
 la Patente de EE. UU. 7229951, dialquilditiofosfatos de molibdeno como los descritos en las Patentes Japonesa
 62039696 y 10121086 y las Patentes de EE. UU. 3840463, 3925213 y 5763370, ditiofosfatos de oximolibdeno
 sulfurizados como los descritos en la Patente Japonesa 2001040383, ditiofosfatos de molibdeno oxisulfurizados como
 los descritos en las Patentes Japonesas 2001262172 y 2001262173 y fosforoditioatos de molibdeno como los descritos
 en la Patente de EE. UU. 3446735.
- Además, los compuestos de organomolibdeno que contienen azufre pueden ser parte de un dispersante para aceites lubricantes como el descrito en las Patentes de EE. UU. 4239633, 4259194, 4265773 y 4272387, o parte de un detergente para aceites lubricantes como el descrito en la Patente de EE. UU. 4832857.
- Ejemplos de compuestos de organomolibdeno que contienen azufre comerciales que se pueden usar incluyen MOLYVAN 807, MOLYVAN 822 y MOLYVAN 2000 y MOLYVAN 3000, que son fabricados por Vanderbilt Chemicals, LLC, y SAKURA-LUBE 165 y SAKURA-LUBE 515, que son fabricados por Adeka Corporation, e Infineum C9455, que es fabricado por Infineum International Ltd.
- El nivel de tratamiento del compuesto de organomolibdeno que contiene azufre en las composiciones de aceite para motores puede ser cualquier nivel que dé como resultado una corrosión de Cu y/o Pb como la determinada por la prueba de laboratorio de corrosión a alta temperatura ASTM D 6594. Los niveles de tratamiento reales pueden variar de 25 a 1000 ppm de molibdeno metálico y variarán basándose en la cantidad de componentes B y C, los aditivos del aceite para motores presentes en la formulación y el tipo de aceite de base usado en el lubricante acabado. Niveles preferidos de organomolibdeno 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.

Componente B - Compuestos de organomolibdeno libres de azufre

Los compuestos de organomolibdeno libres de azufre que se pueden usar incluyen complejos organoamínicos con molibdeno como los descritos en la Patente de EE. UU. 4692256, complejos de glicol-molibdato como los descritos en la Patente de EE. UU. 3285942, molibdeno-imida como la descrita en la Solicitud de Patente de EE. UU. 20120077719, complejos organoamínicos y organopoliólicos con molibdeno como los descritos en la Patente de EE. UU. 5143633, compuestos de organomolibdeno libres de azufre con alto contenido de molibdeno como los descritos en las Patentes de EE. UU. 6509303, 6645921 y 6914037, complejos de molibdeno preparados al hacer reaccionar un aceite graso, dietanolamina y una fuente de molibdeno como los descritos en la Patente de EE. UU. 4889647; un complejo de organomolibdeno preparado a partir de ácidos grasos y 2-(2-aminoetil)aminoetanol como el descrito en la Patente de EE. UU. 5137647, molibdena-3,3-dioxacicloalcanos sustituidos por heteroátomos en 2,4 como los descritos en la Patente de EE. UU. 5412130 y carboxilatos de molibdeno como los descritos en las Patentes de EE. UU. 3042694, 3578690 y RE30642.

Además, los compuestos de organomolibdeno libres de azufre pueden ser parte de un dispersante para aceites lubricantes como el descrito en las Patentes de EE. UU. 4176073, 4176074, 4239633, 4261843 y 4324672, o parte de un detergente para aceites lubricantes como el descrito en la Patente de EE. UU. 4832857.

Ejemplos de compuestos de organomolibdeno libres de azufre comerciales que se pueden usar incluyen MOLYVAN 855, que está fabricado por Vanderbilt Chemicals, LLC, SAKURA-LUBE 700 que está fabricado por Adeka Corporation y 15% Molybdenum HEX-CEM, que está fabricado por OM Group Americas, Inc.

El nivel de tratamiento del compuesto de organomolibdeno libre de azufre en las composiciones de aceite para motores puede ser cualquier nivel que dé como resultado una corrosión de Cu y/o Pb como la determinada por la prueba de laboratorio de corrosión a alta temperatura ASTM D 6594. Los niveles de tratamiento reales pueden variar de 25 a 1000 ppm de molibdeno metálico y variarán basándose en la cantidad de componentes A y C, los aditivos del aceite para motores presentes en la formulación y el tipo de aceite de base usado en el lubricante acabado. Niveles preferidos de organomolibdeno libre 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 C - Triazol o Triazol Derivado

20

25

30

35

40

Una característica clave de los triazoles y triazoles derivados es que no sean tolutriazoles o benzotriazoles, o tolutriazoles o benzotriazoles derivados. Esta es una distinción importante en su capacidad para funcionar como inhibidores de la corrosión eficaces cuando estén en presencia de compuestos de organomolibdeno libres de azufre y compuestos de organomolibdeno que contienen azufre. Se cree que los triazoles derivados de esta invención se hacen más eficaces debido a la ausencia de un anillo aromático condensado.

El 1,2,4-triazol se puede usar en esta invención pero no se prefiere debido a su volatilidad y escasa solubilidad en lubricantes. Sin embargo, se contempla que el 1,2,4-triazol, si está solubilizado y, bajo ciertas condiciones de aplicación, puede ser eficaz.

Los triazoles derivados se preparan a partir de 1,2,4-triazol (triazol), una fuente de formaldenído y difenilamina alquilada por medio de la reacción de Mannich. Estas reacciones se describen en la Patente de EE. UU. 4.734.209 en la que la difenilamina alquilada se reemplaza por diversas aminas secundarias, y en la Patente de EE. UU. 6.184.262, en la que el triazol se reemplaza por benzotriazol o tolutriazol. El agua es un subproducto de la reacción. La reacción se puede llevar a cabo en un disolvente orgánico volátil, en un aceite diluyente o en ausencia de diluyente. Cuando se usa un disolvente orgánico volátil, en general el disolvente se retira mediante destilación después de que se complete la reacción. Se puede usar un ligero exceso estequiométrico bien del 1,2,4-triazol, bien de la fuente de formaldehído o bien de la difenilamina alquilada sin afectar adversamente a la utilidad del producto final aislado.

El triazol derivado puede tener una de las tres estructuras posibles en las que R1 y R2 representan hidrógeno, o grupos hidrocarbilo lineales o ramificados iguales o diferentes de 1 a 30 carbonos, o hidrógeno, o grupos alcarilo iguales o diferentes de 7 a 30 carbonos, o hidrógeno, o grupos arilo iguales o diferentes de 6 a 10 carbonos, y R3 representa hidrógeno, o un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 30 carbonos.

Posteriormente hay otros modos de nombrar posiblemente estas moléculas en las que R3 es hidrógeno, y R1 y R2 son alguilo o alguenilfenilo:

N,N-bis(alquil)-1H-1,2,4-triazol-1-metanamina

45 N,N-bis(alquil)-((1,2,4-triazol-1-il)metil)amina

N,N-bis(alquil)aminometil-1,2,4-triazol

N,N-bis(alquil)-((1,2,4-triazol-1-il)metil)amina

Bis(alquil)(1H-1,2,4-triazol-1-ilmetil)amina

- N,N-bis(alquil)-1H[(1,2,4-triazol-1-il)metil]amina
- N,N-bis(alquil)-[(1,2,4-triazol-1-il)metil]amina
- N,N-bis(alquil)-1,2,4-triazol-1-ilmetanamina
- N,N-bis(4-alquilfenil)-1H-1,2,4-triazol-1-metanamina
- 5 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
- 10 N,N-bis(4-alquilfenil)-[(1,2,4-triazol-1-il)metil]amina
 - N,N-bis(4-alquilfenil)-1,2,4-triazol-1-ilmetanamina
 - Ejemplos de triazoles que se pueden usar incluyen:
 - 1-(N,N-bis(metil)aminometil)-1,2,4-triazol
 - *N,N*-bis(metil)-1*H*-1,2,4-Triazol-5-metanamina
- 15 *N,N*-bis(metil)-4*H*-1,2,4-triazol-4-metanamina
 - 1-(N,N-bis(etil)aminometil)-1,2,4-triazol
 - *N,N*-bis(etil)-1*H*-1,2,4-triazol-5-metanamina
 - N,N-bis(etil)-4H-1,2,4-triazol-4-metanamina
 - 1-(N,N-bis(n-propil)aminometil)-1,2,4-triazol
- 20 N,N-bis(n-propil)-1H-1,2,4-triazol-5-metanamina
 - *N,N*-bis(n-propil)-4*H*-1,2,4-triazol-4-metanamina
 - 1-(N,N-bis(n-butil)aminometil)-1,2,4-triazol
 - N,N-bis(n-butil)-1H-1,2,4-triazol-5-metanamina
 - *N,N*-bis(n-butil)-4*H*-1,2,4-triazol-4-metanamina
- 25 1-(N,N-bis(n-pentil)aminometil)-1,2,4-triazol
 - *N,N*-bis(n-pentil)-1*H*-1,2,4-triazol-5-metanamina
 - N,N-bis(n-pentil)-4H-1,2,4-triazol-4-metanamina
 - 1-(N,N-bis(octil)aminometil)-1,2,4-triazol

- N,N-bis(octil)-1H-1,2,4-triazol-5-metanamina
- N, N-bis(octil)-4H-1,2,4-triazol-4-metanamina
- 1-(N,N-bis(2-etilhexil)aminometil)-1,2,4-triazol
- N,N-bis(2-etilhexil)-1H-1,2,4-triazol-5-metanamina
- 5 N,N-bis(2-etilhexil)-4H-1,2,4-triazol-4-metanamina
 - 1-(N,N-bis(decil)aminometil)-1,2,4-triazol
 - N,N-bis(decil)-1H-1,2,4-triazol-5-metanamina
 - N,N-bis(decil)-4H-1,2,4-triazol-4-metanamina
 - 1-(N,N-bis(dodecil)aminometil)-1,2,4-triazol
- 10 *N,N*-bis(dodecil)-1*H*-1,2,4-triazol-5-metanamina
 - N,N-bis(dodecil)-4H-1,2,4-triazol-4-metanamina
 - 1-(N,N-bis(tridecil)aminometil)-1,2,4-triazol
 - N,N-bis(tridecil)-1H-1,2,4-triazol-5-metanamina
 - N,N-bis(tridecil)-4H-1,2,4-triazol-4-metanamina
- 15 1-(N,N-bis(4-butilfenil)aminometil)-1,2,4-triazol
 - N,N-bis(4-butilfenil)-1H-1,2,4-triazol-5-metanamina
 - N,N-bis(4-butilfenil)-4H-1,2,4-triazol-4-metanamina
 - 1-(N,N-bis(4-octilfenil)aminometil)-1,2,4-triazol
 - N,N-bis(4-octilfenil)-1H-1,2,4-triazol-5-metanamina
- 20 *N,N*-bis(4-octilfenil)-4*H*-1,2,4-triazol-4-metanamina
 - 1-(N,N-bis(4-nonilfenil)aminometil)-1,2,4-triazol
 - N,N-bis(4-nonilfenil)-1H-1,2,4-triazol-5-metanamina
 - N,N-bis(4-nonilfenil)-4H-1,2,4-triazol-4-metanamina
 - 1-(N,N-bis(fenil)aminometil)-1,2,4-triazol
- 25 *N,N*-bis(fenil)-1*H*-1,2,4-triazol-5-metanamina
 - N,N-bis(fenil)-4H-1,2,4-triazol-4-metanamina
 - El triazol derivado puede ser un bis-triazol como el mostrado posteriormente:

5

10

15

20

25

40

Donde X puede ser un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado de 1 a 30 carbonos, o un grupo polialquilenglicol - (CH₂CH₂O)yCH₂CH₂-, donde y puede variar de 1 a 250.

Los triazoles derivados que se pueden usar se divulgan en las Patentes de EE. UU. 4734209, 5580482 y las Solicitudes de Patente de EE. UU. 20040038835, 20080127550, 20080139425, 20080200357, 20100173808 y la Solicitud de Patente Canadiense 2105132.

Además, el triazol derivado puede ser parte de un dispersante para aceites lubricantes como el descrito en las Patentes de EE. UU. 4908145, 5049293, 5080815 y 5362411.

Triazoles derivados preferidos son los derivados difenilamínicos alquilados de triazoles descritos en la solicitud provisional de EE. UU. nº de serie 62/205250 presentada el 14 de agosto de 2016 por el presente solicitante.

Se prefieren particularmente derivados difenilamínicos alquilados de triazol, que están octilados, o derivados difenilamínicos alquilados superiores de triazol (p. ej. nonilados, decilados, undecilados, dodecilados, tridecilados, tetradecilados, pentadecilados, hexadecilados). Los grupos alguilo pueden ser de naturaleza lineal, ramificada o 1-[di-(4-octilfenil)aminometil]triazol Preferiblemente. molécula la nueva es nonilfenil)aminometil]triazol. Sin embargo, se espera que una molécula que tuviera al menos un grupo fenilo que estuviera octilado o alquilado superiormente, donde el otro grupo fenilo puede estar alquilado con C7 o inferior, tal como C4, también sería eficaz. Por ejemplo, también se contempla una mezcla de moléculas descrita como 1-[di-(4butil/octilfenil mixto)aminometil]triazol, que comprende una mezcla de 1-[(4-butilfenil)(fenil)aminometil]triazol, 1-[(4-butilfenil)(fenil)(fenil)aminometil]triazol, 1-[(4-butilfenil)(fenil)(fenil)(fenil)aminometil]triazol, 1-[(4-butilfenil)(fenil) 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 del octilo o alquilo superior que esté presente.

30 El nivel de tratamiento del triazol derivado en las composiciones de aceite para motores puede ser cualquier nivel necesario para reducir la corrosión de Cu y Pb, o cualquier nivel necesario para pasar la prueba de laboratorio de corrosión a alta temperatura ASTM D 6594 para Cu y Pb cuando los componentes A y B fallan por sí mismos. Un intervalo práctico es de 0,01% en peso a 0,25% en peso. Sin embargo, en aplicaciones en las que se empleen niveles excesivamente altos de A y B (p. ej. 1000 ppm de A y 1000 ppm de B), puede ser necesario un nivel superior de triazol derivado. A la inversa, en aplicaciones en las que se empleen niveles muy bajos de A y B (p. ej. 50 ppm de A y 50 ppm de B), pueden ser eficaces niveles de triazol derivado muy por debajo de 0,01% en peso (p. ej. 0,001% en peso).

En este nuevo sistema de tres componentes, se entiende que los niveles de tratamiento reales para cada uno de los tres componentes dependen de los niveles de tratamiento de los componentes restantes, los tipos de aceite de base que se usen y el sistema de aditivos global que se utilice en el lubricante acabado.

Componente D - Aceites de Base

Se pueden usar aceites de base minerales y sintéticos incluyendo cualquiera de los aceites de base que se encuentren dentro de la categoría API para el Grupo I, II, III, IV y V.

Componente E – Aditivos Adicionales

Los aditivos adicionales se seleccionan del grupo que incluye antioxidantes, dispersantes, detergentes, aditivos contra el desgaste, aditivos para presiones extremas, modificadores de la fricción, inhibidores de la herrumbre, inhibidores de la corrosión, agentes de hinchamiento de juntas, agentes antiespumantes, reductores del punto de vertido y modificadores del índice de viscosidad. Se puede emplear uno o más de cada tipo de aditivo. Se prefiere que los aditivos contra el desgaste contengan fósforo.

Para un aceite para motores diésel de gran potencia, 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 el aditivo contra el desgaste, uno o más modificadores de la fricción orgánicos, un reductor del punto de vertido y uno o más modificadores del índice de viscosidad. Aditivos adicionales opcionales usados en aceites para motores diésel de gran potencia incluyen: (1) aditivos contra el desgaste basados en azufre, basados en fósforo o basados en azufre y fósforo complementarios. Estos aditivos contra el desgaste complementarios pueden contener metales productores de cenizas (cinc, calcio, magnesio, volframio y titanio, por ejemplo) o pueden estar libres de cenizas, (2) antioxidantes complementarios incluyendo olefinas sulfurizadas y grasas y aceites sulfurizados. La siguiente lista muestra aditivos representativos que se pueden usar en formulaciones de aceite para motores diésel de gran potencia en combinación con los aditivos de esta invención:

Difenilamina octilada

5

10

15

Difenilamina butilada/octilada mixta

Difenilamina nonilada

20 Fenil-α-naftilamina octilada

Fenil-α-naftilamina nonilada

Fenil-α-naftilamina dodecilada

Metilenbis(ditiocarbamato de di-n-butilo)

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

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

Éster isooctílico de ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinámico

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

Éster metílico de ácido 3,5-di-terc-butil-hidroxihidrocinámico

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

30 Monooleato de glicerol

Oleamida

Derivado difenilaminínico octilado de tolutriazol

N,N'bis(2-etilhexil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina

Volframato de dialquilamonio

35 Diamilditiocarbamato de cinc

Éster de borato derivado del producto de reacción de un aceite graso y dietanolamina

Éster (4,5-dihidro-5-tioxo-1,3,4-tiadiazol-2-il)tio-bis(2-etilhexílico) de ácido butanodioico

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

Succinatos de dialquilditiofosfato

15

20

25

55

Sales de monoalquil(amina primaria) de ácido dialquilfosfórico

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

El método para reducir la corrosión de Cu y Pb implica añadir a un aceite para motores que falla en la prueba de laboratorio de corrosión a alta temperatura ASTM D 6594 para la corrosión de Cu y/o Pb uno o más de A, B y C dependiendo de qué esté ya presente en la formulación. Por ejemplo, si un aceite para motores falla en ASTM D 6594 y contiene A y B, el método implicaría añadir C. Si un aceite para motores falla en ASTM D 6594 y contiene B y C, el método incluiría añadir B. Si un aceite para motores falla en ASTM D 6594 y contiene B y C, el método incluiría añadir A. Si un aceite para motores falla en ASTM D 6594 y contiene solamente A, el método incluiría añadir B y C. Si un aceite para motores falla en ASTM D 6594 y contiene solamente B, el método incluiría añadir A y C. Si un aceite para motores falla en ASTM D 6594 y contiene solamente C, el método incluiría añadir A y B. El método también puede implicar añadir una combinación de A, B y C a un aceite para motores que falla en la ASTM D 6594 cuando no esté presente ninguno de A, B o C.

También se contempla que las combinaciones de aditivos de esta invención son tratamientos de alta calidad eficaces para formulaciones de aceite para motores diésel de gran potencia. Por ejemplo, se puede desear mejorar las propiedades antioxidantes, contra el desgaste, de fricción o las propiedades de control de depósitos de un aceite para motores diésel de gran potencia comercial existente. Esto representaría una mejora de comportamiento más allá de la que se requiere con propósitos de autorización comercial. En este caso, una combinación de los componentes A, B y C permitiría el uso de altos niveles de molibdeno para alcanzar atributos de comportamiento superiores mientras que todavía se controla la corrosión de Cu y Pb. Así, un método para perfeccionar el comportamiento de un aceite para motores diésel de gran potencia implicaría añadir al aceite para motores diésel de gran potencia una combinación de componente A, B y C. Adicionalmente, la invención contempla un aceite para motores, particularmente un aceite para motores diésel de gran potencia, que tenga los componentes A, B y C presentes, estando presente cada componente bien como parte de la formulación de aceite para motores o bien como un aditivo.

La composición lubricante de la invención comprende una cantidad principal de aceite de base (p. ej. al menos 80%, preferiblemente al menos 85% en peso) y una composición de aditivos que comprende:

- 30 (A) un compuesto de organomolibdeno que contiene azufre que es un complejo de éster/amida de molibdeno,
 - (B) un compuesto de organomolibdeno libre de azufre, y
 - (C) un derivado de triazol preparado al hacer reaccionar 1,2,4-triazol, una fuente de formaldehído y una amina; seleccionándose el derivado de triazol de un derivado difenilaminínico alquilado de triazol y un derivado alquilamínico de triazol.
- (A) y (B) están presentes en la composición lubricante en una cantidad que conjuntamente proporciona 75-320 ppm de molibdeno. Una relación de (A):(B) basada en la cantidad de molibdeno proporcionada por cada uno es de 0,5:1 a 2:1, y preferiblemente aproximadamente 1:1. (C) está presente en la composición lubricante en una cantidad entre 0,005 y 0,4% en peso.
- Se apunta que la cantidad de triazol derivado se puede correlacionar con la cantidad total de molibdeno, de modo que, a cantidades de molibdeno inferiores, se necesita menos triazol. Cuando (A) y (B) proporcionan conjuntamente aproximadamente 320 ppm de Mo, (C) está presente en entre aproximadamente 0,1-0,5% en peso, preferiblemente aproximadamente 0,2-0,4% en peso.
- La invención también contempla un concentrado de aditivos para añadir a una composición lubricante, comprendiendo el concentrado de aditivos los componentes (A), (B) y (C) como anteriormente, en donde la relación de (A):(B) basada en la cantidad de molibdeno proporcionada por cada uno es de 0,5:1 a 2:1, y preferiblemente aproximadamente 1:1; y la relación en peso de [el total de (A) + (B)]:(C) es de aproximadamente 50:1 a 1:2, preferiblemente de aproximadamente 33:1 a 1:1.

Se realizaron intentos de tratar y reducir la corrosión de cobre y plomo en la prueba de laboratorio de corrosión a alta temperatura, ASTM D 6594, al usar inhibidores de la corrosión más tradicionales tales como tolutriazoles derivados (CUVAN® 303) y un derivado de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (CUVAN® 826). El primero producía una corrosión de plomo muy alta y el último producía una corrosión de cobre muy alta. El cambio de un tolutiazol derivado a un triazol derivado proporcionaba una reducción aceptable de la corrosión de plomo y cobre.

Un producto ejemplar puede contener una combinación de complejo de éster/amida de molibdeno (libre de azufre) MOLYVAN® 855 de Vanderbilt Chemicals, LLC, y uno o más de aditivos de molibdeno que contienen azufre tales como ditiocarbamatos de molibdeno MOLYVAN® 3000 o 822, di(2-etilhexil)fosforoditioato de molibdeno MOLYVAN® L, todos de Vanderbilt Chemicals, LLC, o ditiocarbamato de molibdeno Sakuralube® 525 de Adeka Corporation; en presencia de IRGAMET® 30 (triazol derivado 1-(di-(2-etilhexil)aminometil)-1,2,4-triazol) de BASF Corp.

Se espera que aunque el triazol derivado sea eficaz para reducir la corrosión en presencia de un aditivo que contiene molibdeno, el efecto es más pronunciado cuando el aceite lubricante contiene una combinación de compuestos de molibdeno tanto que contienen azufre como libres de azufre.

Combinación A MOLYVAN 855 en 45% en peso MOLYVAN 3000 en 36% en peso IRGAMET 30 en 19% en peso Combinación B MOLYVAN 855 en 50% en peso MOLYVAN 3000 en 40% en peso IRGAMET 30 en 10% en peso

El uso de la Combinación A en 1,0% en peso en un aceite para motores acabado aportaría 360 ppm de Mo a partir de MOLYVAN 855, 360 ppm de Mo a partir de MOLYVAN 3000 y 0,19% en peso de IRGAMET 30. El uso de la Combinación B en 0,25% en peso en un aceite para motores acabado aportaría 100 ppm de Mo a partir de MOLYVAN 855, 100 ppm de Mo a partir de MOLYVAN 3000 y 0,025% en peso de IRGAMET 30. Se espera que con niveles reducidos de Mo en el aceite para motores, p. ej. hasta 100 ppm o menos, IRGAMET 30 pueda ser eficaz para reducir la corrosión a niveles extremadamente bajos, p. ej. hasta 0,01% en peso o menos.

Ejemplos

20 Ejemplos 1A a 3C

La corrosividad de lubricantes hacia cobre y plomo metálicos se evaluó usando la prueba de laboratorio de corrosión a alta temperatura (HTCBT) según el método de prueba ASTM D 6594. Detalles del método de prueba se pueden encontrar en el anuario de los estándares ASTM. Para la probeta de prueba, se usaron 100 ± 2 gramos de lubricante. Cuatro probetas metálicas de cobre, plomo, estaño y bronce fosforoso se sumergieron en un lubricante de prueba. El lubricante de prueba se mantuvo a 135° C y se burbujeó aire seco a través del lubricante a $5 \pm 0,5$ l/h durante 1 semana. Las especificaciones API CJ - 4 para aceite para motores diésel de gran potencia limitan la concentración de metal de cobre y plomo en el aceite oxidado de acuerdo con los métodos de prueba ASTM D 6594 a un máximo de 20 ppm y un máximo de 120 ppm, respectivamente. Después de la prueba, los lubricantes se analizaron con respecto al contenido de Cu y Pb metálicos en el aceite usando la técnica analítica de plasma acoplado inductivo (ICP).

30

35

40

25

5

10

15

En la Tabla 1, la "combinación de base" es aceite para motores diésel de gran potencia totalmente formulado de grado de viscosidad SAE 15W-40 que consiste en uno o más aceites de base, dispersantes, detergentes, mejoradores del IV, antioxidantes, agentes contra el desgaste, reductores del punto de vertido y cualesquiera otros aditivos tales que cuando se combinen con la invención formen un aceite para motores totalmente formulado. A continuación, la combinación de base se formula adicionalmente como se describe en los ejemplos 1A a 3C. Se evaluaron los siguientes componentes de la invención: el ditiocarbamato de molibdeno (A) es un ditiocarbamato de molibdeno basado en tridecilamina ramificado comercial que contiene 10% en peso de molibdeno disponible de Vanderbilt Chemicals, LLC como MOLYVAN® 3000. El éster/la amida de molibdeno es un éster de molibdato comercial que contiene 8% en peso de molibdeno disponible de Vanderbilt Chemicals, LLC como MOLYVAN® 855. El 1,2,4-triazol (C) es 1-(N,N-bis(2-etilhexil)aminometil)-1,2,4-triazol. Todas las formulaciones de la Tabla 1 tienen un contenido de molibdeno total de 150 ppm.

45

50

En los ejemplos 1A a 1B, cuando se usa solamente una única fuente de molibdeno (bien molibdeno que contiene azufre (A) o bien molibdeno libre de azufre (B)) y no está presente el triazol C, el grado de pase en la HTCBT es muy bajo (16,6% para el Cu y 66,66% para el Pb). En los ejemplos 2A a 2G, cuando están presentes los tres componentes (A+B, A+C o B+C), el grado de pase en la HTCBT se incrementa hasta 52,38% para el Cu y 71,42% para el Pb. Sin embargo, los resultados más notables se obtienen cuando están presentes los tres componentes (A+B+C) según se ilustra en los ejemplos 3A a 3C. En este caso, se obtiene un grado de pase muy alto de 77,7% para el Cu y 100% para el Pb. Esto destaca la mejora significativa en la corrosión tanto de Cu como de Pb según se mide en la HTCBT cuando está presente un sistema de tres componentes que contiene A, B y C. Aún más significativos son los niveles de tratamiento extremadamente bajos del 1,2,4-triazol (C) que se requieren para observar este efecto. La Tabla 1 ilustra claramente que niveles de 1,2,4-triazol (C) tan bajos como 0,005 por ciento en peso son eficaces para reducir la corrosión tanto de Cu como de Pb en la HTCBT.

Tab	ola 1A									
- :-		1 Aditiv	0		2 Aditiv	os				
⊏je	mplos	A B		A + B	A + C	A + C	A + C	B + C	B + C	B + C
		1 A	1B	2A	2B	2C	2D	2E	2F	2G
1	Combinación de base *	99,85	99,8125	99,835	99,845	99,84	99,8	99,81	99,805	99,765
2	Ditiocarbamato de molibdeno (A)	0,15		0,075	0,15	0,15	0,15			
3	Éster/amida de molibdeno (B)		0,1875	0,09		Ī		0,185	0,185	0,185
4	1,2,4 Triazol (C)				0,005	0,01	0,05	0,005	0,01	0,05
5	Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100
6	Molibdeno (ppm)	150	150	150	150	150	150	150	150	150
7	Prueba de Cu 1	10	46	55	6	6	440	10	7	400
8	Prueba de Cu 2	402	405	460	6	644	7	10	7	294
9	Prueba de Cu 3	72	172	116	62	50	5	35	7	8
10	Cu Promedio (máx. 20 ppm)	161,33	207,67	210,33	24,67	233,33	150,67	18,33	7,00	234,00
11	Prueba de Pb 1	46	144	72	44	8	16	126	130	20
12	Prueba de Pb 2	6	11	8	42	42	28	138	138	20
13	Prueba de Pb 3	44	140	70	36	16	30	167	118	96
14	Pb Promedio (máx. 120 ppm)	32,00	98,33	50,00	40,67	22,00	24,67	143,67	128,67	45,33
15	ASTM D 6594	Fallo	Fallo	Fallo	Fallo	Fallo	Fallo	Fallo	Fallo	Fallo
16	Prueba de Cu 1	Р	F	F	Р	Р	F	Р	Р	F
17	Prueba de Cu 2	F	F	F	Р	F	Р	Р	Р	F
18	Prueba de Cu 3	F	F	F	F	F	Р	F	Р	Р
19	Prueba de Pb 1	Р	F	Р	Р	Р	Р	F	F	Р
20	Prueba de Pb 2	Р	Р	Р	Р	Р	Р	F	F	Р
21	Prueba de Pb 3	Р	F	Р	Р	Р	Р	F	F	Р
22	Pase de Cu (%)	16,66 %)	52,38 %)					
23	Pase de Pb (%)	66,66 %)	71,42 %)					

^{*}La combinación de base es aceite para motores diésel de gran potencia totalmente formulado con grado de viscosidad SAE 15W40

Tabla 1B Componentes (% en peso)					
Ejer	nplos	3 Aditivos			
		A + B + C	A + B + C	A + B + C	
		3A	3B	3C	
1	Combinación de base *	99,83	99,825	99,785	
2	Ditiocarbamato de molibdeno (A)	0,075	0,075	0,075	
3	Éster/amida de molibdeno (B)	0,09	0,09	0,09	
4	1,2,4 Triazol (C)	0,005	0,01	0,05	
5	Total	100	100	100	
6	Molibdeno (ppm)	150	150	150	
7	Prueba de Cu 1	7	7	6	
8	Prueba de Cu 2	7	550	5	
9	Prueba de Cu 3	33	11	5	
10	Cu Promedio (máx. 20 ppm)	15,67	189,33	5,33	
11	Prueba de Pb 1	56	63	65	

Tab	la 1B	Componente	s (% en peso)					
Ejer	nplos	3 Aditivos						
		A + B + C	A + B + C	A + B + C				
		3A	3B	3C				
12	Prueba de Pb 2	60	12	62				
13	Prueba de Pb 3	70	65	54				
14	Pb Promedio (máx. 120 ppm)	62,00	46,67	60,33				
15	ASTM D 6594	Pase	Fallo	Pase				
16	Prueba de Cu 1	Р	Р	Р				
17	Prueba de Cu 2	Р	F	Р				
18	Prueba de Cu 3	F	Р	Р				
19	Prueba de Pb 1	Р	Р	Р				
20	Prueba de Pb 2	P	Р	Р				
21	Prueba de Pb 3	P	Р	Р				
22	Pase de Cu (%)	77,77 %						
23	Pase de Pb (%)	100%						

^{*}La combinación de base es aceite para motores diésel de gran potencia totalmente formulado con grado de viscosidad SAE 15W40

Ejemplos 4 a 29

5

10

15

20

25

30

En la Tabla 2 - 6, la "combinación de base" es aceite para motores completamente formulado de grado de viscosidad SAE 0W-20 que consiste en uno o más aceites de base, dispersantes, detergentes, mejoradores del IV, antioxidantes, agentes contra el desgaste, reductores del punto de vertido y cualesquiera otros aditivos tales que cuando se combinen con la invención formen un aceite para motores totalmente formulado. A continuación, la combinación de base se formula adicionalmente como se describe en los ejemplos mostrados en la tabla 2-6.

La corrosividad de estas formulaciones hacia cobre y plomo metálicos se evaluó usando la prueba de laboratorio de corrosión a alta temperatura (HTCBT) según los métodos de prueba ASTM D 6594 y el método de HTCBT modificado. En el método de HTCBT modificado, el lubricante de prueba se mantuvo a 165°C y se burbujeó aire seco a través del lubricante a 5 ± 0,5 l/h durante 48 horas. Después de la prueba, los lubricantes se analizaron con respecto al Cu y el Pb metálicos en el aceite usando la técnica analítica de plasma acoplado inductivo (ICP).

A, B, y C son como se describen previamente. El ditiocarbamato de molibdeno (D) es un ditiocarbamato de molibdeno basado en tridecil/2-etilhexil-amina mixta comercial que contiene 10% en peso de molibdeno disponible de Adeka Corporation. El 1,2,4-triazol (E) es 1-(N,N-bis(2-etilhexil)aminometil)-1,2,4-triazol procedente de una fuente diferente en comparación con (C). El ditiofosfato de molibdeno (F) es di(2-etilhexil)fosforoditioato de molibdeno comercial que contiene 8,5% en peso de molibdeno disponible de Vanderbilt Chemicals, LLC. El molibdeno trinuclear (G) es un ditiocarbamato de molibdeno trinuclear que contiene 5,5% en peso de molibdeno. El ditiocarbamato de molibdeno (H) es un ditiocarbamato de molibdeno basado en tridecilamina que contiene 6,9% en peso de molibdeno. La N,N-bis(2-etilhexil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina (I) es un inhibidor de la corrosión de derivado alquilamínico de tolutriazol disponible de Vanderbilt Chemicals, LLC como CUVAN® 303. El derivado de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (J) es un inhibidor de la corrosión basado en azufre disponible de Vanderbilt Chemicals LLC como CUVAN® 826. En las Tablas 2 a 6, el contenido de molibdeno formulado en los lubricantes es tal que 160 ppm de molibdeno se derivan de la fuente de organomolibdeno libre de azufre (B) y aproximadamente 160 ppm de molibdeno se derivan de una fuente de molibdeno que contiene azufre.

Las Tablas 2 a 5 muestran claramente que la combinación triple de organomolibdeno libre de azufre (B), organomolibdeno que contiene azufre (A, D, F, G, H) y 1,2,4-triazol (C, E) es muy eficaz para reducir la corrosión de Cu y Pb en la HTCBT o la HTCBT modificada. Además, otros inhibidores de la corrosión tales como (I) y (J) son ineficaces para reducir simultáneamente la corrosión tanto de Cu como de Pb en la HTCBT o la HTCBT modificada.

Tab	ola 2					
Eje	mplos	4	5	6	7	8
1	Combinación de base*	99,64	99,44	99,44	99,44	99,44
2	Éster/amida de molibdeno (B)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
3	Ditiocarbamato de molibdeno (D)	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
4	1,2,4-Triazol (C)		0,2			
5	1,2,4-Triazol (E)			0,2		
6	N,N-Bis(2-etilhexil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina (I)				0,2	
7	Derivado de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (J)					0,2
8	Total	100	100	100	100	100
9	Usando ASTM D6594					
10	Prueba de Cu (máx. 20 ppm) 1	15	4	4	14	389
11	Prueba de Cu (máx. 20 ppm) 2	16	4	4	14	394
12	Prueba de Pb (máx. 120 ppm) 1	53	2	3	197	20
13	Prueba de Pb (máx. 120 ppm) 1	53	2	2	194	19
14	Método de HTCBT Modificado					
15	Prueba de Cu (máx. 20 ppm) 1	77	4	4	31	63
16	Prueba de Cu (máx. 20 ppm) 2	75	4	4	47	42
17	Prueba de Pb (máx. 120 ppm) 1	3	3	2	100	4
18	Prueba de Pb (máx. 120 ppm) 1	3	3	2	20	4

Tal	ola 3					
Eje	mplos	9	10	11	12	13
1	Combinación de base*	99,637	99,437	99,437	99,437	99,437
2	Éster/amida de molibdeno (B)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
3	Ditiocarbamato de molibdeno (A)	0,163	0,163	0,163	0,163	0,163
4	1,2,4-Triazol (C)		0,2			
5	1,2,4-Triazol (E)			0,2		
6	N,N-Bis(2-etilhexil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina (I)				0,2	
7	Derivado de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (J)					0,2
8	Total	100	100	100	100	100
	ASTM D6594					
	Prueba de Cu (máx. 20 ppm) 1	97	4	4	4	390
	Prueba de Cu (máx. 20 ppm) 2	101	4	12	2	366
	Prueba de Pb (máx. 120 ppm) 1	41	2	<1	13	114
	Prueba de Pb (máx. 120 ppm) 2	52	1	224	190	102
	Método de HTCBT Modificado					
	Prueba de Cu (máx. 20 ppm) 1	164	6	4	26	50
	Prueba de Cu (máx. 20 ppm) 2	164	4	3	25	214
9	Prueba de Pb (máx. 120 ppm) 1	28	8	2	14	6
10	Prueba de Pb (máx. 120 ppm) 2	20	22	2	165	17
Tal	ola 4					
Eje	mplos	14	15	16	17	18
1	Combinación de base*	99,617	99,417	99,417	99,417	99,417
2	Éster/amida de molibdeno (B)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
3	Ditiofosfato de molibdeno (F)	0,183	0,183	0,183	0,183	0,183

14

15

16

17

0,2

18

Tabla 4 Ejemplos

_	-					4	
4	1,2,4-Triazol (C)			0,2			
5	1,2,4-Triazol (E)				0,2		
6	N,N-Bis(2-etilhexil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina (I)					0,2	
7	Derivado de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (J)		Ì				0,2
8	Total	1	00	100	100	100	100
	ASTM D 6594	i	Ì				
	Prueba de Cu (máx. 20 ppm) 1	1	36	4	4	23	234
	Prueba de Cu (máx. 20 ppm) 2	1	54	4	4	24	246
	Prueba de Pb (máx. 120 ppm) 1	1	2	3	2	189	73
	Prueba de Pb (máx. 120 ppm) 2	7		2	3	180	56
	Método de HTCBT Modificado						
9	Prueba de Cu (máx. 20 ppm) 1	1	4	4	4	32	54
	Prueba de Cu (máx. 20 ppm) 2	5	6	5	5	30	72
10	Prueba de Pb (máx. 120 ppm) 1	3	İ	4	3	62	8
	Prueba de Pb (máx. 120 ppm) 2	5	İ	5	5	61	16
Tab	ola 5						
Eje	mplos		19	20	21	22	23
1	Combinación de base*		99,5	1 99,3	99,31	99,31	99,31
2	Éster/amida de molibdeno (B)		0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
3	Molibdeno Tri-nuclear (G)		0,29	0,29	0,29	0,29	0,29
4	1,2,4-Triazol (C)			0,2			
5	1,2,4-Triazol (E)				0,2		
6	N,N-Bis(2-etilhexil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina (I)					0,2	
7	Derivado de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (J)						0,2
8	Total		100	100	100	100	100
	ASTM D 6594						
	Prueba de Cu (máx. 20 ppm) 1		33	6	5	23	296
	Prueba de Cu (máx. 20 ppm) 2		23	5	5	27	288
	Prueba de Pb (máx. 120 ppm) 1		50	12	10	148	32
	Prueba de Pb (máx. 120 ppm) 2		48	11	10	134	44
	Método de HTCBT Modificado						
9	Prueba de Cu (máx. 20 ppm) 1		26	8	6	28	131
	Prueba de Cu (máx. 20 ppm) 2		67	6	6	26	144
10	Prueba de Pb (máx. 120 ppm) 1		5	1	1	22	3
	Prueba de Pb (máx. 120 ppm) 2		4	2	1	24	2
Tak	ola 6						
Eje	mplos	24	25	26	27	28	29
1	Combinación de base*	100	99,565	99,365	99,365	99,365	99,365
2	Éster/amida de molibdeno (B)		0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
3	Ditiocarbamato de molibdeno (H)		0,235	0,235	0,235	0,235	0,235
4	1,2,4-Triazol (C)			0,2			
5	1,2,4-Triazol (E)				0,2		

6 N,N-Bis(2-etilhexil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina (I)

Та	bla 6						
Εjε	emplos	24	25	26	27	28	29
7	Derivado de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (J)						0,2
8	Total	100	100	100	100	100	100
	ASTM D 6594						
	Prueba de Cu (máx. 20 ppm) 1	5	14	4	5	22	374
	Prueba de Cu (máx. 20 ppm) 2	4	12	4	5	15	347
	Prueba de Pb (máx. 120 ppm) 1	2	66	11	10	260	4
	Prueba de Pb (máx. 120 ppm) 2	3	74	13	8	267	22
	Método de HTCBT Modificado						
9	Prueba de Cu (máx. 20 ppm) 1	71	64	4	4	31	41
	Prueba de Cu (máx. 20 ppm) 2	5	44	4	4	32	33
10	Prueba de Pb (máx. 120 ppm) 1	2	4	3	4	62	4
	Prueba de Pb (máx. 120 ppm) 2	1	14	6	4	64	4

Ejemplos 30 a 33

5

10

15

20

En la Tabla 7, la "combinación de base" es aceite para motores diésel de gran potencia totalmente formulado de grado de viscosidad SAE 15W-40 que consiste en uno o más aceites de base, dispersantes, detergentes, mejoradores del IV, antioxidantes, agentes contra el desgaste, reductores del punto de vertido y cualesquiera otros aditivos tales que cuando se combinen con la invención formen un aceite para motores totalmente formulado. A continuación, la combinación de base se formula adicionalmente como se describe en los ejemplos 30-33.

La corrosividad de estas formulaciones hacia cobre y plomo metálicos se evaluó usando la prueba de laboratorio de corrosión a alta temperatura (HTCBT) según los métodos de prueba ASTM D 6594. Detalles del método de prueba se pueden encontrar en el anuario de los estándares ASTM. Para la probeta de prueba, se usaron 100 ± 2 gramos de lubricante. Cuatro probetas metálicas de cobre, plomo, estaño y bronce fosforoso se sumergieron en un lubricante de prueba. El lubricante de prueba se mantuvo a 135°C y se burbujeó aire seco a su través a 5 ± 0,5 l/h durante 1 semana. Las especificaciones API CJ - 4 para aceite para motores diésel de gran potencia limitan la concentración de cobre y plomo metálicos en el aceite oxidado de acuerdo con los métodos de prueba ASTM D 6594 a un máximo de 20 ppm y un máximo de 120 ppm, respectivamente. Después de la prueba, los lubricantes se analizaron con respecto al contenido de Cu y Pb metálicos en el aceite usando la técnica analítica de plasma acoplado inductivo (ICP).

A, B y C son como se describe previamente. El derivado difenilamínico dioctilado de 1,2,4-triazol (P-1) era el que se preparaba en el Ejemplo P-1. El derivado difenilamínico butilado/octilado de 1,2,4-triazol (P-2) era el que se preparaba en el ejemplo P-2.

Tabla 7	30	31	32	33
Aceite de 15W40 comercial	99,64	99,44	99,24	99,24
Ditiocarbamato de molibdeno (A)	0,16	0,16	0,16	0,16
Éster/amida de molibdeno (B)	0,2	0,2	0,2	0,2
1,2,4-Triazol (C)		0,2		
Derivado difenilamínico dioctilado de 1,2,4-triazol (50% de principio activo) (P-1)			0,4	
Derivado difenilamínico butilado/octilado de 1,2,4-triazol (50% de principio activo) (P-2)				0,4
Total	100	100	100	100
Mo(ppm)	320	320	320	320
ASTM D6594				
Prueba de Cu (máx. 20 ppm) 1	225	7	51	8
Prueba de Cu (máx. 20 ppm) 2	265	6	48	7
Prueba de Pb (máx. 120 ppm) 1	101	47	67	40
Prueba de Pb (máx. 120 ppm) 2	116	43	99	50

Los resultados muestran claramente que el 1,2,4-triazol (C), el derivado difenilamínico dioctilado de 1,2,4-triazol (50% de principio activo) (P-1) y derivado difenilamínico butilado/octilado de 1,2,4-triazol (P-2) son todos eficaces para reducir la corrosión en el sistema de tres aditivos que contiene organomolibdeno libre de azufre, organomolibdeno que contiene azufre y triazol derivado.

5 <u>Ejemplo P-1: Preparación de 1-(N,N-bis(4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil)aminometil)-1,2,4-triazol en aceite procesado al 50%</u>

En un matraz de fondo redondo de tres bocas de 500 ml equipado con una sonda de temperatura, un agitador elevado y un montaje de Dean Stark se cargaron VANLUBE® 81 (dioctildifenilamina) (62,5 g, 0,158 mol), 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 procesado (37,7 g). La mezcla se calentó bajo nitrógeno hasta 100-105°C con mezcladura rápida. La mezcladura se continuó a 100°C durante una hora. Después de una hora, se aplicó vacío por aspiración de agua y la temperatura de reacción se elevó hasta 120°C. La mezcla de reacción se mantuvo a esta temperatura durante una hora. Se recuperaba la cantidad de agua esperada, sugiriendo que se producía una reacción completa. La mezcla de reacción se dejó enfriar hasta 90°C y se transfirió a un recipiente. Se aislaba un líquido ámbar claro (102,93 g).

15 <u>Ejemplo P-2: Preparación de derivado difenilamínico butilado/octilado mixto de 1,2,4-triazol en aceite</u> procesado al 50%

En un matraz de fondo redondo de tres bocas de 500 ml equipado con una sonda de temperatura, un agitador elevado y un montaje de Dean Stark se cargaron 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 procesado (77 g). La mezcla se calentó bajo nitrógeno hasta 100-105°C con mezcladura rápida. La mezcladura se continuó a 100°C durante una hora. Después de una hora, se aplicó vacío por aspiración de agua y la temperatura de reacción se elevó hasta 120°C. La mezcla de reacción se mantuvo a esta temperature durante una hora. Se recuperaba la cantidad de agua esperada, sugiriendo que se producía una reacción completa. La mezcla de reacción se dejó enfriar hasta 90°C y se transfirió a un recipiente. Se aislaba un líquido ámbar oscuro (138,86 g).

25

20

10

REIVINDICACIONES

- 1. Una composición lubricante para reducir la corrosión de cobre y/o plomo, que comprende una base de lubricante y una composición de aditivos que comprende (A) un compuesto de organomolibdeno libre de azufre que es un complejo de éster/amida de molibdeno, (B) un compuesto de organomolibdeno que contiene azufre y (C) un derivado de triazol preparado al hacer reaccionar 1,2,4-triazol, una fuente de formaldehído y una amina; el derivado de triazol seleccionado de un derivado difenilamínico alquilado de triazol y un derivado alquilamínico de triazol; en donde la relación de (A):(B) basada en el contenido de molibdeno es de 0,5:1 a 2:1 y el contenido total de molibdeno de (A) y (B) es de 75 ppm a 320 ppm, y (C) el derivado de triazol está presente en una cantidad de 0,005-0,4% en peso de la composición lubricante.
- 2. La composición lubricante según la reivindicación 1, en la que la relación de (A):(B) basada en el contenido de molibdeno es 1:1.
- 3. La composición lubricante según la reivindicación 1, en la que el derivado de triazol es un derivado difenilamínico alquilado de triazol seleccionado de derivado difenilamínico monobutilado de triazol, derivado difenilamínico monobutilado/monooctilado de triazol, derivado difenilamínico monobutilado de triazol, derivado difenilamínico dioctilado de triazol, derivado difenilamínico dioctilado de triazol.
- 4. La composición lubricante según la reivindicación 1, en la que el derivado de triazol es un derivado 20 bis(alguil)aminometílico de triazol.
 - 5. La composición lubricante según la reivindicación 4, en la que el derivado alquilamínico de triazol es 1-(N,N-bis(2-etilhexil)aminometil)-1,2,4-triazol.
- 25 6. La composición lubricante según la reivindicación 1, en la que el compuesto de molibdeno que contiene azufre se selecciona de ditiofosfato de molibdeno, ditiocarbamato de molibdeno y un ditiocarbamato de molibdeno trinuclear.
 - 7. La composición lubricante según la reivindicación 1, en la que la reducción de la corrosión de cobre y/o plomo es según la prueba de laboratorio de corrosión a alta temperatura ASTM D 6594.
 - 8. La composición lubricante según la reivindicación 3, en la que el derivado difenilamínico alquilado de triazol se selecciona de derivado difenilamínico monobutilado/monooctilado de triazol y derivado difenilamínico dioctilado de triazol.
- 9. Un método para reducir la corrosión a alta temperatura en motores diésel de gran potencia, que comprende las etapas de:
 - (1) determinar si un aceite para motores diésel de gran potencia es corrosivo para Cu y/o Pb según la prueba de laboratorio de corrosión a alta temperatura ASTM D 6594 cuando al menos uno de los siguientes está ausente en el aceite para motores:
- 40 (A) una fuente de organomolibdeno libre de azufre,

5

10

30

- (B) una fuente de organomolibdeno que contiene azufre, y
- (C) un derivado de triazol preparado a partir de 1,2,4-triazol, una fuente de formaldehído y una fuente de amina; y
- (2) si se determina que el aceite para motores es corrosivo según la etapa (1), añadir al aceite para motores uno o más de los componentes (A), (B) y (C) de modo que la cantidad total de los componentes sea como la presentada en la reivindicación 1.