



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0509521-2 B1

(22) Data do Depósito: 23/03/2005

(45) Data de Concessão: 29/09/2015

(RPI 2334)



(54) Título: COMPOSIÇÕES DE PANA E DPA ALQUILADAS E SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO, MISTURA DE ADITIVOS E SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO, E PROCESSO PARA ESTABILIZAÇÃO DE ÓLEO DE BASE DE VISCOSIDADE LUBRIFICANTE SUSCETÍVEL À DEGRADAÇÃO OXIDATIVA

(51) Int.Cl.: C07C 211/58; C08K 5/18; C10M 141/06

(30) Prioridade Unionista: 01/04/2004 US 60/558,801

(73) Titular(es): CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.

(72) Inventor(es): BEAT MICHAEL AEBLI, SANUEL EVANS, MARC RIBEAUD, DAVID ELIEZER CHASAN

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"COMPOSIÇÕES DE PANA E DPA ALQUILADAS E SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO, MISTURA DE ADITIVOS E SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO, E PROCESSO PARA ESTABILIZAÇÃO DE ÓLEO DE BASE DE VISCOSIDADE LUBRIFICANTE SUSCETÍVEL À DEGRADAÇÃO OXIDATIVA"**.

A invenção se refere a uma composição que compreende uma mistura de N- α -naftil-N-fenilamina (PANA) alquilada e difenilamina (DPA) alquilada, o produto obténível através da alquilação de PANA ou de uma mistura de PANA e DPA com alquenos e o processo para a alquilação de PANA ou uma mistura de PANA e DPA com alquenos.

Os aditivos são adicionados a vários produtos orgânicos amplamente utilizados na engenharia, por exemplo, a lubrificantes, fluidos hidráulicos, fluidos para processamento de metais, combustíveis ou polímeros, para melhorar suas propriedades de desempenho. Em particular, há uma necessidade de aditivos que inibam eficazmente a degradação oxidativa, térmica e/ou induzida pela luz destes produtos. Isto resulta em um aumento considerável da utilidade destes produtos.

O Relatório Descritivo da Patente U.S. Nº 2 943 112 descreve antioxidantes do grupo das difenilaminas alquiladas que são preparados através da reação da difenilamina com alquenos na presença de ácidos minerais e grandes quantidades de argilas ácidas como catalisadores. A alquilação da difenilamina com alquenos, por exemplo, noneno, resulta em misturas de difenilamina mono- e dialquilada. Em tal processo, quantidades relativamente grandes do material de partida, geralmente de 6 até 12% de difenilamina, não são reagidas, o que reduz a eficiência antioxidativa das difenilaminas alquiladas e resulta na deposição de lama e confere propriedades tóxicas indesejáveis ao produto. A reação subsequente com alquenos adicionais, por exemplo, estireno ou α -metilestireno, é proposta como uma alternativa para a separação por destilação do material de partida partindo dos produtos.

O Relatório Descritivo da Patente Francesa 1 508 785 descreve

a preparação de uma mistura de 80% de dinonildifenilamina e 15% de nonil-difenilamina na presença dos catalisadores de Friedel-Crafts do tipo cloreto de alumínio, mas tal mistura ainda possui um teor de difenilamina de 2% (veja a informação contida aqui no Exemplo 2). A preparação de tal mistura é
5 especialmente desvantajosa uma vez que fica contaminada por traços de cloro, compostos metálicos e subprodutos indesejáveis, por exemplo, difenilaminas N-alkiladas e difenilaminas alkiladas nas posições 2- e 2'-, tem coloração preta e é muito viscosa.

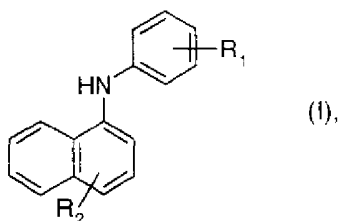
O Relatório Descritivo da Patente U.S. Nº 6 315 925 descreve a
10 reação de alkilação da difenilamina com um excesso de noneno ou de uma mistura de nonenos isoméricos na presença de 2,0 até 25,0% em peso, com base na difenilamina de uma argila ácida e na ausência de um ácido protônico livre.

O Pedido de Patente Européia 387 979 descreve uma composição
15 que compreende dioctildifenilamina p,p'-ramificada e octilfenil- α -naftilamina N-p-ramificada. O Exemplo Comparativo 2 de tal referência revela que a composição (1% de cada componente) é parcialmente insolúvel em óleo mineral purificado e óleo de poli- α -olefina.

A presente invenção se refere a uma composição de difenilaminas
20 alkiladas que possui propriedades melhoradas, tal como a solubilidade em óleo mineral, para as aplicações técnicas pretendidas. A melhoria é conseguida através da mistura de uma N- α -naftil-N-fenilamina (PANA) alkilada com pelo menos um substituinte selecionado do grupo que consiste em nonila ramificado, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila com uma difenilamina alkilada
25 com pelo menos um, preferencialmente dois, substituintes selecionados do grupo que consiste em terc-butila, octila ramificada, nonila ramificada, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila.

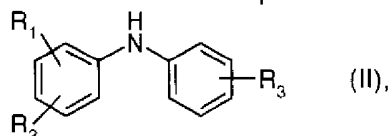
A invenção se refere a uma composição que compreende

- A) Uma mistura de aditivos que consiste essencialmente em
30 a) Pelo menos um composto:



em que um de R_1 e R_2 independentemente um de outro representa hidrogênio ou um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em nonila ramificada, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila e o outro representa um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em nonila ramificada, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila; e

b) Pelo menos um composto:



em que R_1 e R_2 independentemente um do outro representam hidrogênio ou um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em terc-butila, octila ramificada, nonila ramificada, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila; e R_3 representa um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em terc-butila, octila ramificada, nonila ramificada, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila; e

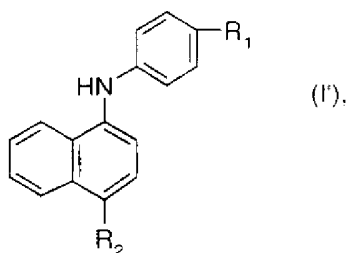
B) Uma composição de objetivo susceptível à degradação oxidativa, térmica ou induzida pela luz.

De acordo com uma modalidade preferida, a invenção se refere

a uma composição que compreende:

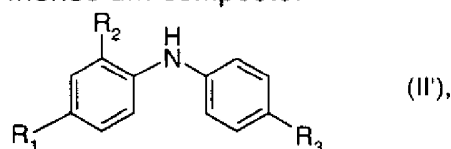
A) Uma mistura de aditivos que consiste essencialmente em

a) Pelo menos um composto:



em que um de R_1 e R_2 independentemente um do outro representa hidrogênio ou um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em nonila ramificada, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila e o outro representa um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em nonila ramificada, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila ou um isômero dos mesmos; e

b) Pelo menos um composto:



em que R_1 e R_2 independentemente um do outro representam hidrogênio ou um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em terc-butila, octila ramificada, nonila ramificada, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila; e R_3 representa um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em terc-butila, octila ramificada, nonila ramificada, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila ou um isômero dos mesmos; e

A) Uma composição de objetivo susceptível à degradação oxidativa, térmica ou induzida pela luz.

De acordo com uma modalidade particularmente preferida, a composição compreende uma mistura de aditivos que consiste essencialmente em

a) Pelo menos um composto (I'), em que um de R_1 e R_2 independentemente um do outro representa hidrogênio ou um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em 2,4-dimetil-2-heptila, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila e o outro representa um radical hidro-

carboneto selecionado do grupo que consiste em 2,4-dimetil-2-heptila, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila; e

- 5 b) Pelo menos um composto (II'), em que R_1 e R_2 independentemente um do outro representam hidrogênio ou um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em terc-butila, 2,4,4-trimetil-2-pentila, 2,4-dimetil-2-heptila, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila; e R_3 representa um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em terc-butila, 2,4,4-trimetil-2-pentila, 2,4-dimetil-2-heptila, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila.
- 10

De acordo com uma modalidade altamente preferida, a invenção se refere a uma composição, que compreende uma mistura de aditivos que consiste essencialmente em

- 15 a) Pelo menos um composto (I'), em que um de R_1 e R_2 independentemente um do outro representa hidrogênio ou um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em 2,4-dimetil-2-heptila e 2-fenil-2-propila e o outro representa um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que
- 20 consiste em 2,4-dimetil-2-heptila e 2-fenil-2-propila; e
- b) Pelo menos um composto (II'), em que R_1 e R_2 independentemente um do outro representam hidrogênio ou um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em terc-butila, 2,4,4-trimetilpent-2-ila, 2,4-dimetil-2-heptila e 2-fenil-2-propila; e R_3 representa um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em terc-butila, 2,4,4-trimetilpent-2-ila, 2,4-dimetil-2-heptila e 2-fenil-2-propila.
- 25

De acordo com uma modalidade particularmente relevante, a invenção se refere a uma composição, que compreende uma mistura de aditivos que consiste essencialmente em

30

- a) Pelo menos um composto (I'), em que um de R_1 e R_2 independentemente um do outro representa hidrogênio ou um

radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em 2,4-dimetil-2-heptila e 2-fenil-2-propila e o outro representa um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em 2,4-dimetil-2-heptila e 2-fenil-2-propila; e

- 5 b) Pelo menos um composto (II'), em que R_1 e R_2 independentemente um do outro representam hidrogênio ou um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em 2,4-dimetil-2-heptila e 2-fenil-2-propila; e R_3 representa um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em
- 10 2,4-dimetil-2-heptila e 2-fenil-2-propila.

Uma modalidade adicional da invenção se refere à mistura de aditivos que consiste essencialmente em

- a) Pelo menos um composto (I), em que um de R_1 e R_2 independentemente um do outro representa hidrogênio ou um
- 15 radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em nonila ramificada, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila e o outro representa um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em nonila ramificada, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila; e
- 20 b) Pelo menos um composto (II), em que R_1 e R_2 independentemente um do outro representam hidrogênio ou um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em terc-butila, octila ramificada, nonila ramificada, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila; e R_3 representa um radical hidrocarboneto
- 25 selecionado do grupo que consiste em terc-butila, octila ramificada, nonila ramificada, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila.

As composições de acordo com a presente invenção possuem uma ação antioxidante importante, que pode ser demonstrada através dos métodos de teste estabelecidos, tais como TAN (Número de ácidos totais,

30 ASTM D 664 através do procedimento de titulação potenciométrica), Viscosidade (ASTM D 445, Procedimento de viscosidade cinemática, formação de lama (determinada através da filtração do óleo testado através de um papel

de filtro pré-seco e pré-pesado)) ou Corrosão de cobre (perda de peso de um corpo de prova de cobre).

Os termos e as definições utilizados no contexto da descrição da presente invenção possuem preferencialmente os significados a seguir:

5 Componente A

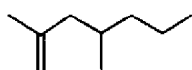
Em um composto (I), um de R_1 e R_2 independentemente um do outro representa hidrogênio ou um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em nonila ramificada, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila e o outro representa um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que con-

10 siste em nonila ramificada, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila.

Em um composto (II), R_1 e R_2 independentemente um do outro representam hidrogênio ou um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em terc-butila, octila ramificada, nonila ramificada, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila; e R_3 representa um radical hidrocarboneto selecionado do

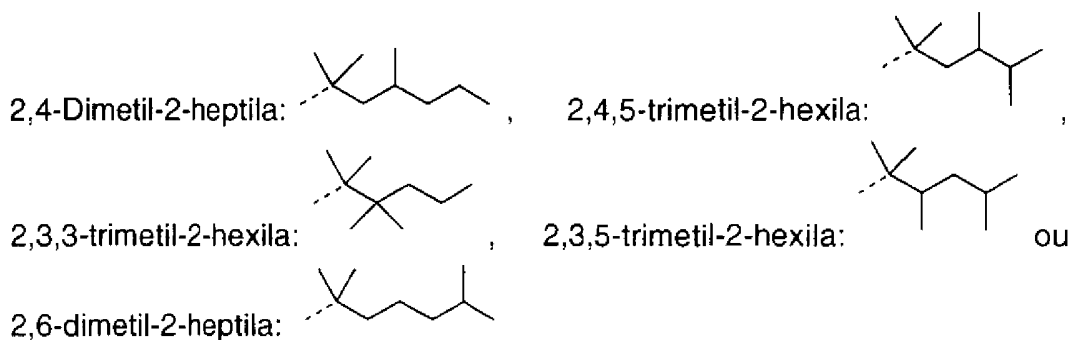
15 grupo que consiste em terc-butila, octila ramificada, nonila ramificada, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila.

O termo nonila ramificada se aplica a qualquer substituinte obtido através da alquilação da porção fenila ou naftila com tripropileno:

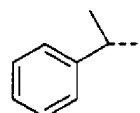


e corresponde às fórmulas parciais dos substituintes preferidos a seguir (as ligações carbono-carbono à porção fenila ou naftila são representadas pelas linhas pontilhadas):

20

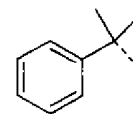


25 1-Feniletila é obtida através da alquilação da porção fenila ou naftila com



estireno e corresponde à fórmula parcial a seguir:

2-Fenil-2-propila é obtida através da alquilação da porção fenila ou naftila



com α -metilestireno e corresponde à fórmula parcial a seguir:

O termo octila ramificada se aplica a qualquer substituinte obtido através da alquilação da porção fenila ou naftila com diisobutileno, que é uma mistura de.

5 2,4,4-Trimetilpent-1-eno: ou 2,4,4-trimetilpent-2-eno:

e corresponde às fórmulas parciais dos substituintes preferidos a seguir:

2,2,4-Trimetilpentila: ou 2,4,4-trimetil-2-pentila:

Os compostos da fórmula (I), em que R_1 e R_2 são como definido anteriormente são conhecidos ou podem ser obtidos através de métodos conhecidos *per se*, por exemplo, um processo, em que N- α -naftil-N-fenilamina é alquilada com tripropileno, estireno ou α -metilestireno na presença de catalisadores ácidos adequados, tais como doadores de prótons (os assim chamados de ácidos de Brønsted), compostos aceptores de elétrons (os assim chamados de ácidos de Lewis), resinas trocadoras de cátions, aluminossilicatos ou silicatos que ocorrem naturalmente ou em camadas (= folhas) modificadas.

Alguns compostos da fórmula (I) estão disponíveis comercialmente, tais como os produtos disponíveis sob a marca registrada Irganox®L 06 (Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.).

20 Os compostos da fórmula (II), em que R_1 , R_2 e R_3 são como definido anteriormente são conhecidos ou podem ser obtidos através dos métodos conhecidos *per se*, por exemplo, um processo que é especificado no Relatório Descritivo da Patente U.S. Nº 6.315.925. De acordo com tal processo a difenilamina é alquilada com noneno ou uma mistura de nonenos isoméricos na presença de uma argila ácida.

O Relatório Descritivo da Patente U.S. Nº 2 943 112 descreve a reação da difenilamina com tripropileno na presença de ácidos minerais e grandes quantidades de argilas ácidas como catalisadores e a reação subsequente com alquenos adicionais, por exemplo, estireno ou α -metilestireno.

A EP-A-149 422 descreve a reação de difenilamina com diisobutileno na presença de catalisadores ácidos.

Alguns compostos da fórmula (I) estão disponíveis comercialmente, tais como os produtos disponíveis sob a marca registrada Irganox®L
5 57 ou 67 (Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.).

Componente B

Uma composição de objetivo susceptível à degradação oxidativa, térmica ou induzida pela luz é um polímero natural, semi-sintético ou sintético ou um fluido funcional.

10 De acordo com uma modalidade particularmente preferida o fluido funcional é um lubrificante, um fluido de máquina ou um fluido hidráulico.

Uma modalidade adicional da invenção se refere à composição, que contém adicionalmente aditivos convencionais adequados para a proteção de uma composição de objetivo susceptível à degradação oxidativa,
15 térmica e induzida pela luz.

Uma modalidade adicional da invenção se refere ao processo para estabilizar uma composição de objetivo susceptível à degradação oxidativa, térmica e/ou induzida pela luz, que compreende a adição ou a aplicação à composição de objetivo da composição definida anteriormente como
20 um estabilizante.

Os polímeros sintéticos adequados são obtidos através de métodos convencionais de polimerização partindo de monômeros ou oligômeros selecionados do grupo que consiste em alquenos monoméricos ou oligoméricos, estirenos, dienos conjugados, acroleína, acetato de vinila, vinil
25 pirrolidona, vinil imidazol, anidrido do ácido maléico, ácido acrílico, ácido C₁-C₄ alquila acrílico ou amidas, nitrilas, anidridos e sais do ácido acrílico e do ácido C₁-C₄ alquila acrílico, ésteres C₁-C₂₄ alquílicos do ácido acrílico, ésteres C₁-C₂₄ alquílicos do ácido C₁-C₄ alquila acrílico, halogenetos de vinila e halogenetos de vinilideno.

30 De acordo com uma modalidade preferida, as poliolefinas são preferidas como polímeros sintéticos. As poliolefinas adequadas são polímeros de monoolefinas e diolefinas, por exemplo, polipropileno, poliisobutileno,

polibut-1-eno, poli-4-metilpent-1-eno, poliisopreno ou polibutadieno, assim como polímeros de cicloolefinas, por exemplo, de ciclopenteno ou norborne-
no, polietileno (que podem opcionalmente estar reticulados), por exemplo,
polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno de alta densidade e alto
5 peso molecular (HDPE-HMW), polietileno de alta densidade e de peso mole-
cular ultra-alto (HDPE-UHMW), polietileno de densidade média (MDPE), po-
lietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de baixa densidade linear
(LLDPE), (VLDPE) e (ULDPE).

Estas poliolefinas podem ser obtidas através de métodos conhe-
10 cidos, tais como a polimerização de radicais (normalmente sob alta pressão
e à temperatura elevada) ou a polimerização catalítica utilizando um catali-
sador que contém normalmente um ou mais de um metal dos grupos IVb,
Vb, VIb ou VIII da Tabela Periódica. Estes sistemas catalisadores são ge-
ralmente denominados de Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta),
15 TNZ (DuPont), metalloceno ou catalisadores de sítio isolado (SSC).

Outras poliolefinas presentes na composição definida anterior-
mente são

- Misturas dos polímeros mencionados anteriormente, por e-
xemplo, misturas de polipropileno com poliisobutileno, poli-
20 propileno com polietileno, por exemplo, PP/HDPE, PP/LDPE
e misturas de tipos diferentes de polietileno, por exemplo,
LDPE/HDPE;
- Co-polímeros de monoolefinas e diolefinas uns com os ou-
tros ou com outros monômeros de vinila, por exemplo, co-
25 polímeros de etileno/propileno, polietileno de baixa densida-
de linear (LLDPE) e misturas dos mesmos com polietileno de
baixa densidade (LDPE), co-polímeros de propileno/but-1-
eno, co-polímeros de propileno/isobutileno, co-polímeros de
etileno/but-1-eno, co-polímeros de etileno/hexeno, co-polí-
30 meros de etileno/metilpenteno, co-polímeros de etileno/hep-
teno, co-polímeros de etileno/octeno, co-polímeros de propi-
leno/butadieno, co-polímeros de isobutileno/isopreno, co-

- polímeros de etileno/acrilato de alquila, co-polímeros de etileno/metacrilato de alquila, co-polímeros de etileno/acetato de vinila e seus co-polímeros com monóxido de carbono ou co-polímeros de etileno/ácido acrílico e seus sais (ionômeros) assim como terpolímeros de etileno com propileno e um dieno, tal como hexadieno, dicitlopentadieno ou etilideno-norborneno; e misturas de tais co-polímeros com um outro e com os polímeros mencionados anteriormente, por exemplo, co-polímeros de polipropileno/etileno-propileno, co-polímeros de LDPE/etileno-acetato de vinila (EVA), co-polímeros de LDPE/etileno-ácido acrílico (EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA e co-polímeros de polialquileno/monóxido de carbono alternados ou aleatórios e misturas dos mesmos com outros polímeros, por exemplo, poliamidas.
- A composição da invenção pode compreender aditivos adequados para polímeros, cujos aditivos são preferencialmente utilizados como auxiliares de formulação para melhorar as propriedades químicas e físicas dos polímeros contendo tais aditivos. Os auxiliares podem estar presentes em altas proporções, por exemplo, em quantidades de até 70% em peso, preferencialmente de 1 até 70% em peso, mais preferencialmente de 5 até 60% em peso, com preferência particular de 10 até 50% em peso e com preferência especial de 10 até 40% em peso, com base no peso da composição. Tais auxiliares foram descritos em grandes números e são apresentados com a finalidade de exemplo na lista de auxiliares a seguir: antioxidantes selecionados do grupo que consiste em monofenóis alquilados, alquiltiometilfenóis, hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas, tocoferóis, tiodifenil éteres hidroxilados, alquilideno-bis-fenóis, compostos de O-, N- e S-benzila, malonatos hidroxibenzilados, compostos de hidroxibenzila aromáticos, compostos de triazina, benzilfosfonatos, acilaminofenóis, ésteres e amidas do ácido β -(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propiônico, do ácido β -(3,5-di-t-butil-4-hidróxi-3-metilfenil) propiônico ou do ácido β -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil) propiônico, ácido ascórbico, antioxidantes amínicos, estabilizadores da luz, fosfitos, fos-

finas, fosfonitos, hidroxilaminas, nitronas, tiossinergistas, agentes de expulsão de peróxido, estabilizantes de poliamida, co-estabilizadores básicos, agentes de nucleação, cargas, agentes de reforço, plastificantes, lubrificantes, emulsificantes, pigmentos, aditivos reológicos, assistentes de nivelamento, agentes de brilho óptico, agentes à prova de chama, agentes anties-
5 táticos, agentes de insuflação, benzofuranonas e indolinonas.

A invenção se refere ainda ao uso da composição, preferencialmente na concentração mencionada, como aditivos em óleos para motores, óleos para turbinas, óleos para engrenagens, fluidos hidráulicos, fluidos para
10 trabalho em metal ou graxas lubrificantes.

Uma outra modalidade da invenção se refere a um processo para o estabelecimento da composição de objetivo submetida à degradação oxidativa, térmica e/ou induzida pela luz, que compreende a adição ou a aplicação à composição de objetivo da composição definida anteriormente
15 com um estabilizante.

A invenção se refere similarmente a um processo para proteção contra a degradação por corrosão ou oxidativa de metais, que entram em contato com fluidos funcionais, em que os produtos da reação de alquilação (I) e (II) definidos adicionalmente acima são adicionados ao fluido funcional.

20 O termo fluido funcional inclui fluidos aquosos, parcialmente aquosos e não aquosos, óleos com base particular de viscosidade de lubrificação, que podem ser utilizados para a preparação de graxas, fluidos para trabalho em metal, fluidos para engrenagens e fluidos hidráulicos.

As composições de acordo com a invenção compreendem preferencialmente 0,01 até 5,0% em peso, em particular 0,02 até 1,0% em peso, da mistura que compreende os produtos alquilados (I) e (II), com base no peso do fluido funcional.

Os exemplos de fluidos funcionais aquosos são água de resfriamento industrial, composições de carga de uma instalação de condicionamento de água, sistemas de produção de vapor, sistemas de evaporação de
30 água do mar, sistemas de evaporação de açúcar, sistemas de irrigação, aquecedores hidrostáticos e sistemas de aquecimento ou sistemas de resfri-

amento que possuem uma circulação fechada.

Os exemplos de fluidos funcionais parcialmente aquosos adequados são fluidos hidráulicos baseados em misturas aquosas de poliglicol/ poliglicol éter ou sistemas de glicol, sistemas de água-em-óleo ou de óleo-em-água e sistemas de resfriamento de motores com base em glicol aquoso.

Os exemplos de fluidos funcionais não aquosos são combustíveis, por exemplo, misturas de hidrocarbonetos que compreendem frações de óleo mineral que são líquidas à temperatura ambiente e são adequadas para uso em motores de combustão interna, por exemplo, motores de combustão interna com ignição externa (motores de petróleo) ou interna (motores de diesel), por exemplo, petróleo que possui teores de octano diferentes (petróleo de grau regular ou de grau prêmio) ou combustível a diesel e lubrificantes, fluido hidráulico, fluido para trabalho com metal, refrigerantes de motores, óleo transformador e óleo para comutador elétrico.

São preferidos os fluidos funcionais não aquosos, em particular óleos de base de viscosidade de lubrificação, que podem ser utilizados para a preparação de graxas, fluidos para trabalho em metal, fluidos para engrenagens e fluidos hidráulicos.

As graxas adequadas, os fluidos para trabalho em metal, os fluidos de engrenagem e os fluidos hidráulicos se baseiam, por exemplo, em óleos minerais ou sintéticos ou misturas dos mesmos. Os lubrificantes são familiares a um versado na técnica e são descritos na literatura relevante, tal como, por exemplo, em *Chemistry and Technology of Lubricants*; Mortier, R.M. e Orszulik, S.T. (Editors); 1992 Blackie e Son Ltd. para GB, VCH-Publishers N.Y. para U.S., ISBN 0-216-92921-0, cf. páginas 208 e seq. e 269 e seq.; em *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Quarta Edição 1969, J. Wiley & Sons, Nova York, Vol. 13, página 533 e seq. (Fluidos hidráulicos); *Performance Testing of Fluidos hidráulicos*; R. Tourret e E.P. Wright, Hiden & Son Ltd. GB, em nome do Institute of Petroleum London, ISBN 0 85501 317 6; *Ullmann's Encyclopedia of Ind. Chem.*, Quinta Edição Completamente Revisada, Verlag Chemie, DE-Weinheim, VCH-Publishers para U.S., Vol. A 15, página 423 e seq. (Lubricants), Vol. A 13, página 165 e

seq. (Fluidos hidráulicos).

Uma modalidade particularmente preferida da invenção se refere a uma composição lubrificante que compreende:

- A) A mistura dos compostos (I) e (II) como definido anteriormente; e
- B) Um óleo de base de viscosidade de lubrificação.

Os lubrificantes são, em particular, óleos e graxas, por exemplo, com base em óleo mineral ou óleos, gorduras, sebos e ceras vegetais e animais ou misturas dos mesmos. Os óleos, as gorduras, o sebo e a cera vegetais e animais são, por exemplo, óleo de palma, óleo de dendê, azeite de oliva, óleo de colza, óleo de semente de colza, óleo de semente de linhaça, óleo de soja, óleo de lã de algodão, óleo de girassol, óleo de coco, óleo de milho, óleo de mamona, óleo de avelã e misturas dos mesmos, óleos de peixe e quimicamente modificados, por exemplo, formas epoxidadas ou sulfoxi-

10 dadas ou formas preparadas através da engenharia genética, por exemplo, óleo de soja preparado através da engenharia genética.

Os exemplos de lubrificantes sintéticos incluem lubrificantes baseados em ésteres carboxílicos alifáticos ou aromáticos, ésteres poliméricos, óxidos de polialquileno, ésteres de ácido fosfórico, poli- α -olefinas, silicones,

20 benzeno alquilado, naftalenos alquilado ou o diéster de um ácido dibásico com um álcool monohídrico, por exemplo, sebacato de dioctila ou adipato de dinonila, de um triéster de trimetilolpropano com um ácido monobásico ou com uma mistura de tais ácidos, por exemplo, tripelargonato de trimetilolpropano, tricaprilato de trimetilolpropano ou misturas dos mesmos, de um tetra-

25 éster de pentaeritritol com um ácido monobásico ou com uma mistura de tais ácidos, por exemplo, tetracaprilato de pentaeritritila ou de um éster complexo de ácidos monobásicos ou dibásicos com álcoois polihídricos, por exemplo, um éster complexo de trimetilolpropano com ácido caprílico e sebácico ou de uma mistura dos mesmos. Particularmente adequado em adição aos óleos

30 minerais são, por exemplo, poli- α -olefinas, lubrificantes com base em éster, fosfatos, glicóis, poliglicóis e polialquileno glicóis e misturas dos mesmos com água.

Os ditos lubrificantes ou misturas dos mesmos também podem ser misturados com um espessante orgânico ou inorgânico (gordura de base). Os fluidos para trabalho com metal e os fluidos hidráulicos podem ser preparados na base das mesmas substâncias como descrito anteriormente para os lubrificantes. Estes são freqüentemente também emulsões de tais substâncias em água ou outros fluidos.

A invenção se refere ainda a um método de melhoramento das propriedades de desempenho de lubrificantes, que compreende a adição ao lubrificante de pelo menos um produto como definido anteriormente. As composições lubrificantes, por exemplo, graxas, fluidos de engrenagem, fluidos para trabalho com metal e fluidos hidráulicos, podem conter adicionalmente aditivos adicionais, que são adicionados para melhorar adicionalmente suas propriedades de desempenho. Estes incluem: outros antioxidantes, desativadores metálicos, inibidores de ferrugem, melhoradores do índice de viscosidade, redutores de ponto de fluidez, dispersantes, detergentes, aditivos de pressão extrema e aditivos antidesgaste. Tais aditivos são adicionados em quantidades costumeiras, cada um na faixa de 0,01 até 10,0% em peso. Os exemplos de aditivos adicionais são listados abaixo:

1. Antioxidantes fenólicos

1.1 Monofenóis alquilados: 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 2-butil-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-n-butilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-iso-butilfenol, 2,6-diciclopentil-4-metilfenol, 2-(α -metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol, 2,6-dioctadecil-4-metilfenol, 2,4,6-triciclohexilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol, nonilfenóis lineares ou nonilfenóis que são ramificados na cadeia lateral, por exemplo, 2,6-dinonil-4-metilfenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metil-undec-1'-il) fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilheptadec-1'-il) fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metil-tridec-1'-il) fenol e misturas dos mesmos

1.2. Alquiltiometilfenóis: 2,4-dioctiltiometil-6-terc-butilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-metilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-etilfenol, 2,6-didodeciltiometil-4-nonilfenol

1.3. Hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas: 2,6-di-terc-butil-4-metoxifenol, 2,5-di-terc-butil-hidroquinona, 2,5-di-terc-amil-hidroquinona, 2,6-difenil-4-octadeciloxifenol, 2,6-di-terc-butil-hidroquinona, 2,5-di-terc-butil-4-

hidroxianisol, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxianisol, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifeniles-tearato, bis (3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) adipato

1.4. Tocoferóis: α -, β -, γ - ou δ -tocoferóis e misturas dos mesmos (vitamina E)

5 1.5. Éteres de tiodifenila hidroxilados: 2,2'-tiobis (6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-tiobis (4-octilfenol), 4,4'-tiobis (6-terc-butil-3-metilfenol), 4,4'-tiobis-(6-terc-butil-2-metilfenol), 4,4'-tiobis (3,6-di-sec-amilfenol), 4,4'-bis (2,6-dimetil-4-hidroxifenil) dissulfeto

1.6. Alquilideno bisfenóis: 2,2'-metilenobis (6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilenobis (6-terc-butil-4-etilfenol), 2,2'-metilenobis [4-metil-6-(α -metilciclohexil) fenol], 2,2'-metilenobis (4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilenobis (6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metilenobis (4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilidenobis (4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilidenobis (6-terc-butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metilenobis [6-(α -metilbenzil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilenobis[6-(α , α -dimetilbenzil)-4-nonilfenol], 4,4'-metilenobis (2,6-di-terc-butilfenol), 4,4'-metilenobis (6-terc-butil-2-metilfenol), 1,1-bis (5-terc-butil-4-hidróxi-2-metilfenil) butano, 2,6-bis (3-terc-butil-5-metil-2-hidroxibenzil)-4-metilfenol, 1,1,3-tris (5-terc-butil-4-hidróxi-2-metilfenil) butano, 1,1-bis (5-terc-butil-4-hidróxi-2-metilfenil)-3-n-dodecilmercaptobutano, etileno glicol bis [3,3-bis (3'-terc-butil-4'-hidroxifenil) butirato], bis (3-terc-butil-4-hidróxi-5-metilfenil) diciclopentadieno, bis [2-(3'-terc-butil-2'-hidróxi-5'-metilbenzil)-6-terc-butil-4-metilfenil] tereftalato, 1,1-bis (3,5-dimetil-2-hidroxifenil) butano, 2,2-bis (3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propano, 2,2-bis (5-terc-butil-4-hidróxi-2-metilfenil)-4-n-dodecilmercaptobutano, 1,1,5,5-tetraquis (5-terc-butil-4-hidróxi-2-metilfenil) pentano

25 1.7. Compostos de O-, N- e S-benzila: éter 3,5,3',5'-tetra-terc-butil-4,4'-dihidroxidibenzílico, 4-hidróxi-3,5-dimetilbenzilmercaptoacetato de octadecila, tridecil-4-hidróxi-3,5-di-terc-butilbenzilmercaptoacetato, tris (3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil) amina, bis (4-terc-butil-3-hidróxi-2,6-dimetilbenzil) ditio-tereftalato, bis (3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil) sulfeto, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzilmercaptoacetato de isooctila

1.8. Malonatos hidroxibenzilados: 2,2-bis (3,5-di-terc-butil-2-hidroxibenzil)-malonato de dioctadecila, 2-(3-terc-butil-4-hidróxi-5-metilbenzil) malonato de

dioctadecila, mercaptoetil-2,2-bis (3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil) malonato de didodecila, di-[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil) fenil]-2,2-bis (3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil) malonato

5 1.9. Aromáticos de hidroxibenzila: 1,3,5-tris (3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil)-2,4,6-trimetilbenzeno, 1,4-bis (3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil)-2,3,5,6-tetrametilbenzeno, 2,4,6-tris (3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil) fenol

1.10. Compostos de triazina: 2,4-bisocetilmercapto-6-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis (3,5-di-terc-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis (3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenóxi)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris (3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenóxi)-1,2,3-triazina, 1,3,5-tris (3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil) isocianurato, 1,3,5-tris (4-terc-butil-3-hidróxi-2,6-dimetilbenzil) isocianurato, 2,4,6-tris (3,5-di-terc-butil-4-hidroxifeniletíl)-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris (3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexa-
10 hidro-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris (3,5-diciclohexil-4-hidroxibenzil)isocianurato

15 1.11. Acilaminofenóis: 4-hidroxilauranilida, 4-hidroxiestearanilida, N-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) carbamato de octila

1.12. Ésteres do ácido beta-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propiônico com álcoois monohídricos ou polihídricos, por exemplo, com metanol, etanol, n-octanol, isooctanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etileno glicol, 1,2-propanodiol, neopentil glicol, tiodietileno glicol, dietileno glicol, trietilenoglicol, pentaeritritol, tris (hidroxietil) isocianurato, N,N'-bis (hidroxietil) oxalamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo [2.2.2] octano

1.13. Ésteres do ácido beta-(5-terc-butil-4-hidróxi-3-metilfenil) propiônico
25 (com álcoois monohídricos ou polihídricos), por exemplo, com metanol, etanol, n-octanol, isooctanol, octadecanol, 1,6-hexanediol, 1,9-nonanediol, etileno glicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietileno glicol, dietileno glicol, trietilenoglicol, pentaeritritol, tris (hidroxietil) isocianurato, N,N'-bis (hidroxietil) oxalamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanediol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo [2.2.2] octano

30 1.14 Ésteres do ácido beta-(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil) propiônico com álcoois monohídricos ou polihídricos, por exemplo, os álcoois citados em

1.13.

1.15. Éster do ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilacético com álcoois monohídricos ou polihídricos, por exemplo, os álcoois citados em 1.13.

1.16. Amidas do ácido beta-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propiônico, por exemplo, N,N'-bis (3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil) hexametilenodiamina, N,N'-bis (3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil) trimetilenodiamina, N,N'-bis (3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil) hidrazina

1.17. Ácido ascórbico (vitamina C)

1.18. Antioxidantes de amina: N,N'-diisopropil-p-fenilenodiamina, N,N'-di-sec-butil-p-fenilenodiamina, N,N'-bis (1,4-dimetilpentil)-p-fenilenodiamina, N,N'-bis (1-etil-3-metilpentil)-p-fenilenodiamina, N,N'-bis (1-metil-heptil)-p-fenilenodiamina, N,N'-díciclohexil-p-fenilenodiamina, N,N'-difenil-p-fenilenodiamina, N,N'-di-(naft-2-il)-p-fenilenodiamina, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilenodiamina, N-(1,3-dimetil-butil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina, N-(1-metilheptil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina, N-ciclohexil-N'-fenil-p-fenilenodiamina, 4-(p-toluenosulfonamido) difenilamina, N,N'-dimetil-N,N'-di-sec-butil-p-fenilenodiamina, difenilamina, N-allildifenilamina, 4-isopropóxi-difenilamina, N-fenil-1-naftilamina, N-(4-terc-octilfenil)-1-naftilamina, N-fenil-2-naftilamina, difenilamina octilada, por exemplo, p,p'-di-terc-octildifenilamina, 4-n-butilaminofenol, 4-butirilaminofenol, 4-nonanoilamino-fenol, 4-dodecanoilaminofenol, 4-octadecanoilaminofenol, di-(4-metoxifenil)amina, 2,6-di-terc-butil-4-dimetilaminometilfenol, 2,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano, N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-diaminodifenilmetano, 1,2-di-[(2-metilfenil)-amino] etano, 1,2-di-(fenilamino) propano, (o-tolil) biguanida, di-[4-(1',3'-dimetilbutil) fenil] amina, N-fenil-1-naftilamina terc-octilada, mistura de terc-butil/terc-octildifenilaminas mono- e dialquiladas, mistura de nonildifenilaminas mono- e dialquiladas, mistura de dodecildifenilaminas mono- e dialquiladas, mistura de isopropil/isohexildifenilaminas mono- e dialquiladas, misturas de terc-butil-difenilaminas mono- e dialquiladas, 2,3-dihidro-3,3-dimetil-4H-1,4-benzotiazina, fenotiazina, mistura de terc-butila terc-octilfenotiazinas mono- e dialquiladas, mistura de terc-octila ou nonilfenotiazinas mono- e dialquiladas, N-allilfenotiazina, N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diaminobut-2-eno, N,N-bis-(2,2,6,6-tetra-

metilpiperidin-4-il)-hexametilenodiamina, bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il) sebacato, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol

2. Antioxidantes adicionais: fosfitos alifáticos ou aromáticos, ésteres do ácido tiodipropiônico ou do ácido tiodiacético ou sais do ácido ditiocarbâmico ou ditiofosfórico, 2,2,12,12-tetrametil-5,9-dihidróxi-3,7,11-tritridecano e 2,2,15,15-tetrametil-5,12-dihidróxi-3,7,10,14-tetrahexadecano

3. Desativadores metálicos adicionais, por exemplo, para o cobre:

3.1. Benzotriazóis e derivados dos mesmos: 2-mercaptobenzotriazol, 2,5-dimercaptobenzotriazol, 4- ou 5-alkilbenzotriazóis (por exemplo, tolutriazol) e derivados dos mesmos, 4,5,6,7-tetrahidrobenzotriazol, 5,5'-metilenobisbenzotriazol; bases de Mannich de benzotriazol ou tolutriazol, tais como 1-[di (2-etilhexilaminometil)] tolutriazol e 1-[di (2-etilhexilaminometil)] benzotriazol; alcóxialquilbenzotriazóis, tais como 1-(noniloximetil) benzotriazol, 1-(1-butoxietil) benzotriazol e 1-(1-ciclohexiloxibutil) tolutriazol

3.2. 1,2,4-Triazóis e derivados dos mesmos: 3-alkil (ou aril)-1,2,4-triazóis, bases de Mannich de 1,2,4-triazóis, tal como 1-[di (2-etilhexil) aminometil]-1,2,4-triazol; alcóxialquil-1,2,4-triazóis, tais como 1-(1-butoxietil)-1,2,4-triazol; 3-amino-1,2,4-triazóis acilados

3.3. Derivados de imidazol: 4,4'-metilenobis (2-undecil-5-metilimidazol), éter octílico de bis [(N-metil) imidazol-2-il] carbinol

3.4. Compostos heterocíclicos contendo enxofre: 2-mercaptobenzotriazol, 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol, 2,5-dimercaptobenzotiadiazol e derivados dos mesmos; 3,5-bis [di-(2-etilhexil) aminometil]-1,3,4-tiadiazolin-2-ona

3.5. Compostos de amino: salicilidenopropilenodiamina, salicilaminoguanidina e sais dos mesmos

4. Inibidores de corrosão

4.1. Ácidos orgânicos, seus ésteres, sais metálicos, sais de amina e anidridos: por exemplo, ácidos alkil- e alquenilsuccínicos e ésteres parciais dos mesmos com álcoois, dióis ou ácidos hidroxicarboxílicos, amidas parciais dos ácidos alkil- e alquenilsuccínicos, ácido 4-nonilfenoxiacético, ácidos alcóxi- e alcóxietoxicarboxílicos, tais como o ácido dodeciloxiacético, o ácido dodecilóxi (etóxi) acético e sais de amina dos mesmos e, além disso, N-

oleilsarcosina, monooleato de sorbitano, naftenato de chumbo, anidridos alquenilsuccínicos, por exemplo, anidrido dodecenilsuccínico, 2-(2-carboxi-etil)-1-dodecil-3-metilglicerol e sais dos mesmos, em particular, sais de sódio e sais de trietanolamina

5 4.2. Compostos contendo nitrogênio:

4.2.1. Aminas alifáticas ou cicloalifáticas terciárias e sais de amina de ácidos orgânicos e inorgânicos, por exemplo, carboxilatos de alquilamônio solúveis em óleo e, além disso, 1-[N,N-bis-(2-hidroxietil) amino]-3-(4-nonilfenóxi) propan-2-ol

10 4.2.2. Compostos heterocíclicos, por exemplo, imidazolinas e oxazolinas substituídas, por exemplo, 2-heptadecenil-1-(2-hidroxietil) imidazolina

5. Compostos contendo enxofre: dinonilnaftalenossulfonatos de bário, petróleo sulfonatos de cálcio, ácidos carboxílicos alifáticos substituídos por alquiltio, ésteres de ácidos 2-sulfocarboxílicos alifáticos e sais dos mesmos

15 6. Melhoradores do índice de viscosidade: poliacrilatos, polimetacrilatos, co-polímeros de vinilpirrolidona/metacrilato, polivinilpirrolidonas, polibutenos, co-polímeros de olefina, co-polímeros de estireno/acrilato, poliéteres

7. Redutores de ponto de fluidez: poli (met) acrilatos, co-polímeros de etileno-acetato de vinila, alquil poliestirenos, co-polímeros de fumarato, derivados de naftaleno alquilado

20 8. Dispersantes/Tensoativos: polibutenilsuccinamidas ou polibutenilsuccinimidas, derivados do ácido polibutenilfosfônico, magnésio básico, sulfonatos e fenolatos de cálcio e bário

9. Aditivos de pressão extrema e antidesgaste: compostos contendo enxofre e halogênio, por exemplo, parafinas cloradas, olefinas sulfonadas ou óleos vegetais (óleo de soja, óleo de semente de colza, di- ou trissulfetos de alquila ou arila, benzotriazóis ou derivados dos mesmos, tais como bis (2-
25 etilhexil) aminometil tolutriazóis, ditiocarbamatos, tais como ditiocarbamato de metilenobisdibutila, derivados de 2-mercaptobenzotiazol, tal como 1-[N,N-bis (2-etilhexil) aminometil]-2-mercapto-1H-1,3-benzotiazol, derivados de 2,5-
30 dimercapto-1,3,4-tiadiazol, tal como 2,5-bis (terc-nonilditio)-1,3,4-tiadiazol

10. Substâncias para a redução do coeficiente de atrito: óleo de gordura

de porco, ácido oléico, sebo, óleo de semente de colza e gorduras sulfurizadas, aminas. Os exemplos adicionais são citados na *EP-A-0 565 487*

11. Aditivos especiais para uso em fluidos para processamento de metal em água/óleo e hidráulicos:

- 5 11.1. Emulsificantes: sulfonatos de petróleo, aminas, tais como aminas graxas polioxietiladas, substâncias tensoativas não iônicas

11.2. Tampões: alcanolaminas

11.3. Biocidas: triazinas, tiazolinonas, trisnitrometano, morfolina, piridinatiol de sódio

- 10 11.4. Melhoradores da velocidade de processamento: sulfonatos de cálcio e sulfonatos de bário.

Os ditos componentes podem ser misturados com a composição lubrificante de uma maneira conhecida *per se*. É também possível preparar um concentrado ou um assim chamado pacote de aditivo, que pode ser
15 diluído nas concentrações de uso para o lubrificante correspondente de acordo com os requerimentos técnicos.

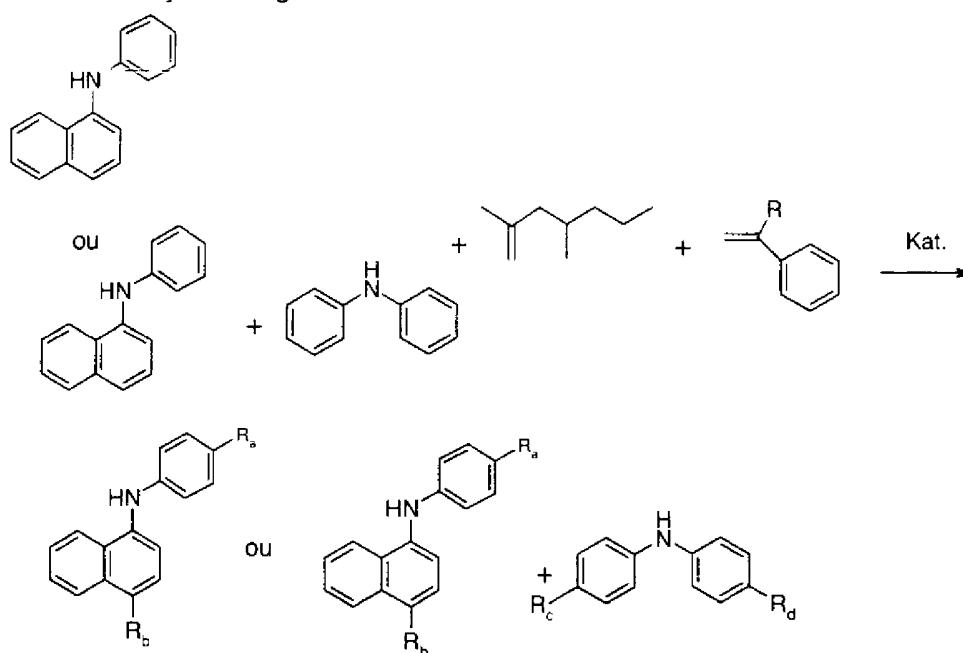
De acordo com uma modalidade adicional, a invenção também se refere ao produto que pode ser obtido através da alquilação de uma mistura de N- α -naftil-N-fenilamina (PANA) e difenilamina com noneno ou de
20 uma mistura de nonenos isoméricos na presença de α -metilestireno e um catalisador ácido.

De acordo com uma modalidade preferida, a invenção se refere ao produto que pode ser obtido através da alquilação de N- α -naftil-N-fenilamina (PANA) com noneno ou de uma mistura de nonenos isoméricos na
25 presença de α -metilestireno e um catalisador ácido.

De acordo com uma modalidade adicional, a presente invenção se refere a um processo para a preparação da composição definida anteriormente, que compreende a alquilação da N- α -naftil-N-fenilamina (PANA) ou de uma mistura de PANA e difenilamina com noneno ou de uma mistura de
30 nonenos isoméricos na presença de estireno ou α -metilestireno e um catalisador ácido e a adição à mistura de reação de um composto (II) em que R₁ e R₂ independentemente um do outro representam hidrogênio ou um radical

hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em terc-butila e octila ramificada e R_3 representa octila ramificada.

Modalidades específicas de tal processo são ilustradas pelo esquema de reação a seguir:



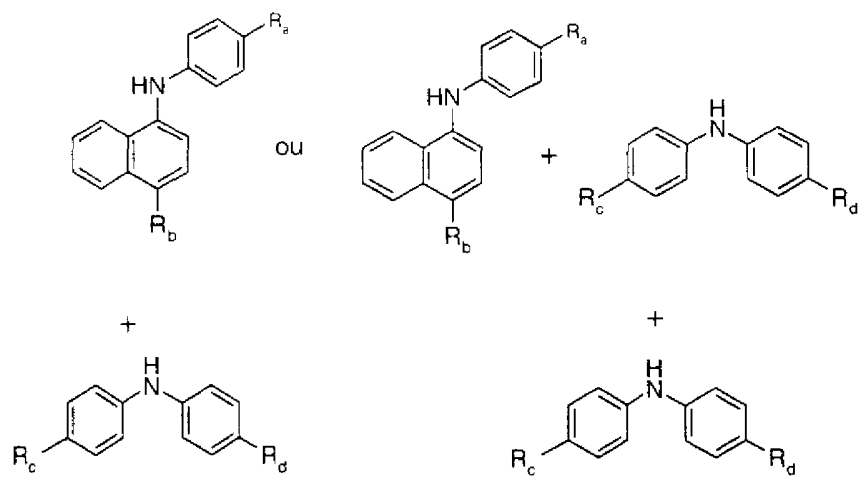
5 em que

R representa hidrogênio (estireno) ou metil (α -metilestireno);

Um de R_a e R_b representa hidrogênio ou um substituinte selecionado do grupo que consiste em nonila ramificada, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila e o outro representa um substituinte selecionado do grupo que consiste em nonila ramificada, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila; e

Um de R_c e R_d representa hidrogênio ou um substituinte selecionado do grupo que consiste em nonila ramificada, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila e o outro representa um substituinte selecionado do grupo que consiste em nonila ramificada, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila.

15 Através da mistura a estas composições do composto (II) são obtidas as composições a seguir:



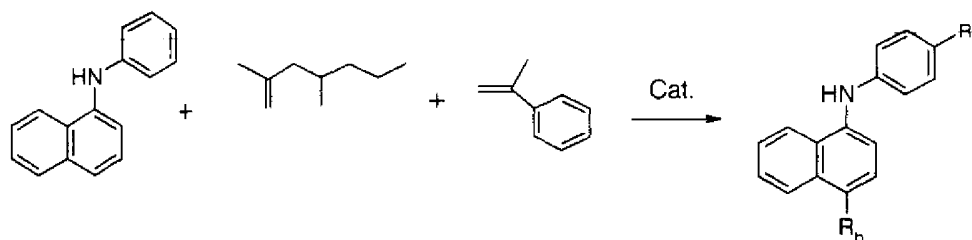
em que

R_a , R_b , R_c ou R_d são como definido anteriormente, e

Um de R_c e R_d representa hidrogênio ou um substituinte selecionado do grupo que consiste em terc-butila e octila ramificada o outro representa octila ramificada.

De acordo com uma modalidade preferida, a presente invenção se refere a um processo para a preparação da composição definida anteriormente, que compreende a alquilação da N- α -naftil-N-fenilamina (PANA) com noneno ou de uma mistura de nonenos isoméricos na presença de α -metilestireno e um catalisador ácido e a adição à mistura de reação de um composto (II) ou de uma mistura do composto (II), em que R_1 e R_2 independentemente um do outro representam hidrogênio ou um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em terc-butila, octila ramificada e nonila ramificada e R_3 representa um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em terc-butila, octila ramificada e nonila ramificada.

Modalidades específicas de tal processo são ilustradas pelo esquema de reação a seguir:

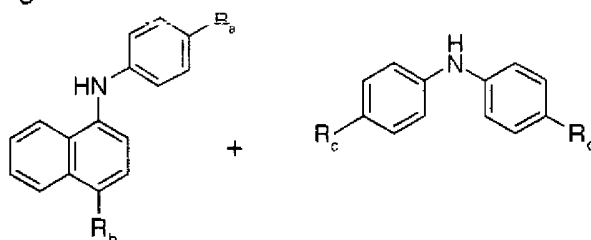


em que

Um de R_a e R_b representa hidrogênio ou um substituinte selecio-

nado do grupo que consiste em nonila ramificada e 2-fenil-2-propila e o outro representa um substituinte selecionado do grupo que consiste em nonila ramificada e 2-fenil-2-propila.

Misturando a esta composição o composto (II) são obtidas as
5 composições a seguir:



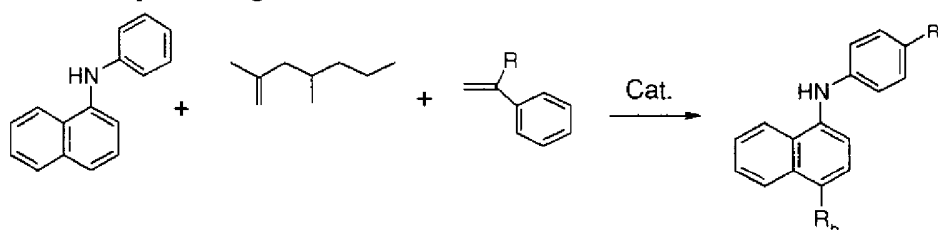
em que

R_a e R_b são como definido anteriormente; e

Um de R_c e R_d representa hidrogênio ou um substituinte selecionado do grupo que consiste em terc-butila, octila ramificada e nonila ramificada e o outro representa um substituinte selecionado do grupo que consiste
10 em octila ramificada e nonila ramificada.

De acordo com uma modalidade particularmente preferida, a invenção se refere a um processo para a preparação de uma mistura que compreende pelo menos um composto (I), em que um de R_1 e R_2 independentemente um do outro representa hidrogênio ou um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em nonila ramificada, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila e o outro representa um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em nonila ramificada, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila, que
15 compreende a alquilação de N- α -naftil-N-fenilamina (PANA) com noneno ou de uma mistura de nonenos isoméricos na presença de estireno ou α -metilestireno e um catalisador ácido.

Modalidades específicas de tal processo são ilustradas pelo esquema de reação a seguir:



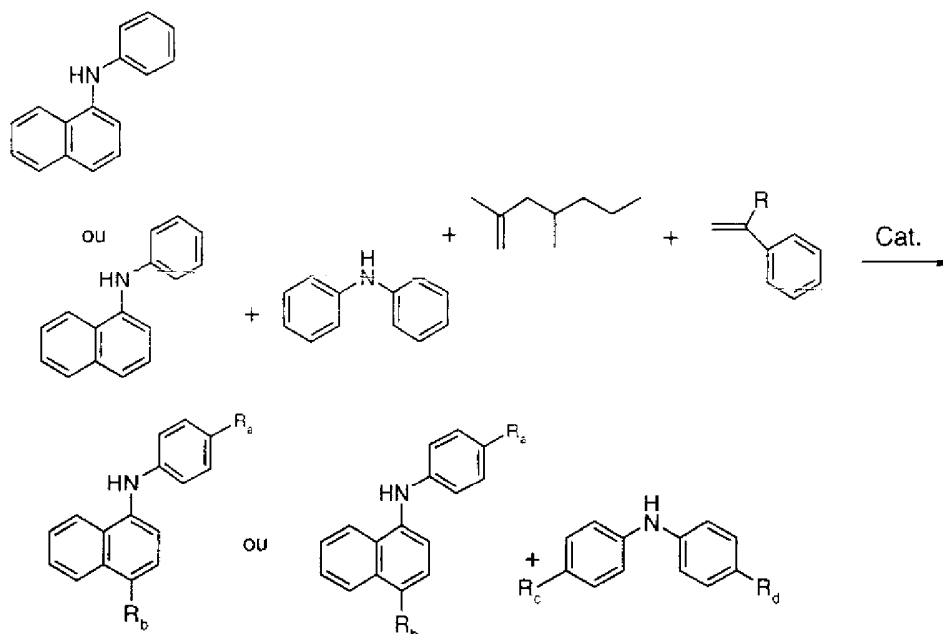
em que

R representa hidrogênio (estireno) ou metila (α -metilestireno);

Um de R_a e R_b representa hidrogênio ou um substituinte selecionado do grupo que consiste em nonila ramificada, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila e o outro representa um substituinte selecionado do grupo que consiste em nonila ramificada, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila.

De acordo com uma modalidade altamente preferida, a presente invenção se refere a um processo para a preparação de uma mistura que compreende pelo menos um composto (I), em que um de R_1 e R_2 independentemente um do outro representa hidrogênio ou um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em nonila ramificada, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila e o outro representa um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em nonila ramificada, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila; e pelo menos um composto (II), em que R_1 e R_2 independentemente um do outro representam hidrogênio ou um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em nonila ramificada, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila; e R_3 representa um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em nonila ramificada, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila, que compreende a alquilação de N- α -naftil-N-fenilamina (PANA) ou de uma mistura de N- α -naftil-N-fenilamina (PANA) e difenilamina com noneno ou de uma mistura de nonenos isoméricos na presença de estireno ou de α -metilestireno e um catalisador ácido.

Modalidades específicas de tal processo são ilustradas pelo esquema de reação a seguir:



em que

R representa hidrogênio (estireno) ou metil (α -metilestireno);

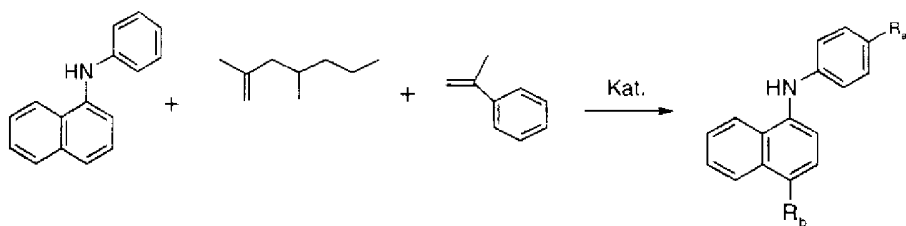
Um de R_a e R_b representa hidrogênio ou um substituinte selecionado do grupo que consiste em nonila ramificada, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila e o outro representa um substituinte selecionado do grupo que consiste em nonila ramificada, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila; e

Um de R_c e R_d representa hidrogênio ou um substituinte selecionado do grupo que consiste em nonila ramificada, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila e o outro representa um substituinte selecionado do grupo que consiste em nonila ramificada, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila.

De acordo com uma modalidade adicional, a presente invenção se refere a um processo para a preparação de uma mistura que compreende pelo menos um composto (I), em que um de R₁ e R₂ independentemente um do outro representa hidrogênio ou um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em nonila ramificada e 2-fenil-2-propila e o outro representa um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em nonila ramificada e 2-fenil-2-propila, que compreende a alquilação de N- α -naftil-N-fenilamina (PANA) com noneno ou de uma mistura de nonenos isoméricos na presença de α -metilestireno e um catalisador ácido.

Modalidades específicas de tal processo são ilustradas pelo es-

quema de reação a seguir:

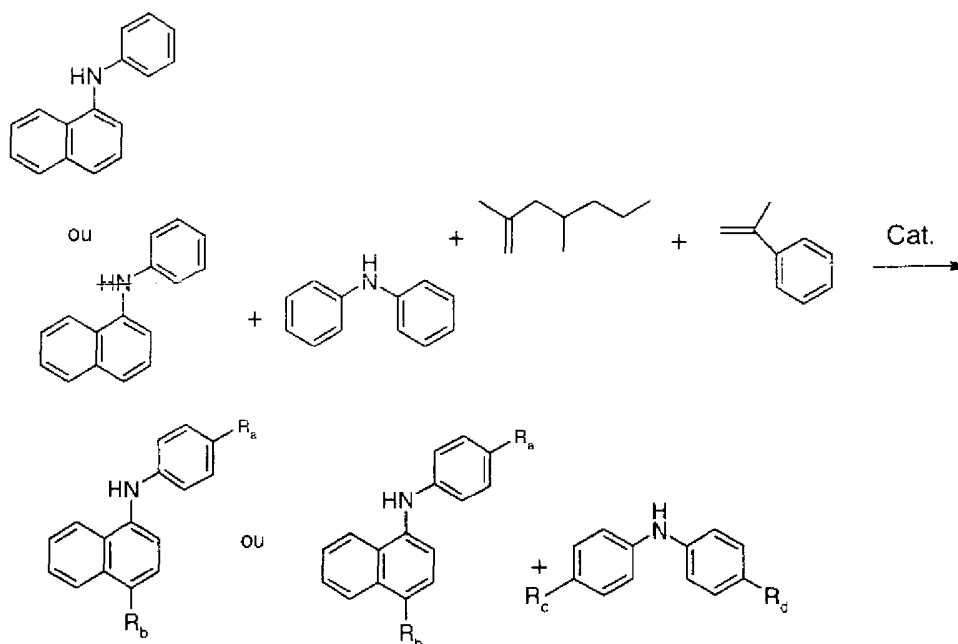


em que

- Um de R_a e R_b representa hidrogênio ou um substituinte selecionado do grupo que consiste em nonila ramificada e 2-fenil-2-propila e o outro
- 5 representa um substituinte selecionado do grupo que consiste em nonila ramificada e 2-fenil-2-propila.

- De acordo com uma modalidade particularmente relevante, a presente invenção se refere a um processo para a preparação de uma mistura que compreende pelo menos um composto (I), em que um de R_1 e R_2
- 10 independentemente um do outro representa hidrogênio ou um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em nonila ramificada e 2-fenil-2-propila e o outro representa um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em nonila ramificada e 2-fenil-2-propila; e pelo menos um
- 15 composto (II), em que R_1 e R_2 independentemente um do outro representam hidrogênio ou um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em nonila ramificada e 2-fenil-2-propila; e R_3 representa um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em nonila ramificada e 2-fenil-2-propila, que compreende a alquilação de N- α -naftil-N-fenilamina (PANA) ou de difenilamina com noneno ou de uma mistura de nonenos isoméricos na
- 20 presença de α -metilestireno e um catalisador ácido.

Modalidades específicas de tal processo são ilustradas pelo esquema de reação a seguir:



em que

Um de R_a e R_b representa hidrogênio ou um substituinte selecionado do grupo que consiste em nonila ramificada e 2-fenil-2-propila e o outro representa um substituinte selecionado do grupo que consiste em nonila ramificada, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila; e

Um de R_c e R_d representa hidrogênio ou um substituinte selecionado do grupo que consiste em nonila ramificada e 2-fenil-2-propila e o outro representa um substituinte selecionado do grupo que consiste em nonila ramificada e 2-fenil-2-propila.

Os catalisadores ácidos adequados nas variações do processo mencionadas anteriormente são doadores de prótons (assim chamados de ácidos de Brønsted), compostos aceptores de elétrons (assim chamados ácidos de Lewis), resinas trocadoras de cátions, aluminossilicatos ou silicatos em camadas que ocorrem naturalmente ou modificados.

Os doadores de prótons adequados (assim chamados ácidos de Brønsted) são, por exemplo, ácidos inorgânicos ou orgânicos formadores de sais, por exemplo, ácidos minerais tais como o ácido clorídrico, o ácido sulfúrico ou o ácido fosfórico, os ácidos carboxílicos, por exemplo, o ácido acético ou os ácidos sulfônicos, por exemplo, o ácido metanossulfônico, o ácido benzenossulfônico ou o ácido p-toluenossulfônico.

Os compostos aceptores de elétrons adequados (assim chamados ácidos de Lewis) são, por exemplo, tetracloreto de estanho, cloreto de zinco, cloreto de alumínio ou eterato de trifluoreto de boro. O tetracloreto de estanho e o cloreto de alumínio são particularmente adequados.

5 As resinas trocadoras de cátions adequadas são, por exemplo, co-polímeros de estireno-divinilbenzeno contendo grupos ácidos sulfo como função trocadora de íons, por exemplo, os produtos conhecidos Amberlite® e Amberlyst®, de Rohm e Haas, por exemplo, AMBERLITE 200 ou Dowex® 50, da Dow Chemicals, resinas trocadoras de íons perfluoradas, por exemplo, Nafion® H, da DuPont ou outras resinas trocadoras de íons superácidas, por exemplo, as descritas por *T. Yamaguchi* em *Applied Catalysis* 61, 1-25 (1990) ou *M.Hino e outros* em *J. Chem. Soc. Chemical Comm.* 1980, 851-852.

Os aluminossilicatos adequados são, por exemplo, silicatos de 15 alumínio amorfos que contêm aproximadamente 10-30% de óxido de alumínio e aproximadamente 70-90% de dióxido de silício e que são utilizados na petroquímica, por exemplo, silicato de alumínio HA-HPV® da Ketjen (Akzo) ou silicatos de alumínio cristalinos, por exemplo, as assim chamadas zeólitas, que são utilizadas com trocadores de cátions inorgânicos, como as assim chamadas peneiras moleculares ou na petroquímica como os assim chamados catalisadores de craqueamento, por exemplo, faujasitas, por exemplo, Zeólita X, por exemplo, 13X (union Carbide) ou SZ-9 (Grace), Zeólita Y, por exemplo, LZ-82 (Union Carbide), Ultrastable Y Zeolita, por exemplo, Octacat (Grace), mordenitas, por exemplo, Zeolon 900H® (Norton) ou Zeólita 20 Beta, por exemplo, H-BEA (Südchemie) ou Zeólita ZSM-12® (Mobil Oil).

Os silicatos em camadas que ocorrem naturalmente adequados são também chamados de terras ou argilas ácidas e são, por exemplo, montmorillonitas que são ativadas, por exemplo, com ácidos minerais, tais como ácido sulfúrico e/ou ácido clorídrico e que possuem preferencialmente 30 um teor de umidade menor que 10%, preferencialmente menor que 5%, por exemplo, as assim chamadas terras ou argilas do tipo Fuller, por exemplo, dos tipos disponíveis comercialmente sob o nome Fulcat® (Rockwood Additi-

ves), por exemplo, dos tipos Fulcat 22 B, 220, 230 e 240 (argilas ativadas com ácido sulfúrico), Fulmont® (Rockwood Additives), por exemplo, dos tipos XMP-4, XMP-3 ou argilas ácidas dos tipos K5, K10, K20 e K30 (ativadas com ácido clorídrico), KS e KSF (ativadas com ácido sulfúrico) ou KSF0 (ativadas com ácido clorídrico e com ácido sulfúrico), da Südchemie e ainda argilas baseadas na bentonita, por exemplo, produtos dos tipos Filtrol® ou Retrol®, por exemplo, F-13, F-20 etc. (Engelhard Corp.).

Uma modalidade particularmente preferida do processo é a que compreende o uso de Fulcat® 22 B, uma montmorillonita ativada por ácido
10 contendo 4% de umidade livre e que possui um título ácido de 20 mg KOH/g.

Os silicatos em camadas modificados são também chamados de argilas pilarizadas e são derivados dos silicatos em camadas que ocorrem naturalmente descritos anteriormente, contendo entre as camadas de silicato óxidos, por exemplo, de zircônio, ferro, zinco, níquel, cromo, cobalto ou
15 magnésio ou elementos terrosos raros. Os silicatos em camadas modificados foram descritos, *inter alia*, por J. Clark e outros em J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1989, 1353-1354. Os silicatos em camadas modificados particularmente preferidos são, por exemplo, os produtos Envirocat® EPZ-10, EPZG ou EPIC produzidos pela Contract Chemicals.

20 O catalisador ácido pode ser adicionado, por exemplo, em uma quantidade de 1-50, preferencialmente de 5-25, altamente preferida de 5-20, por cento em peso em relação às quantidades de peso dos reagentes de amina empregados ou, no evento em que o assim chamado ácido de Brønsted ou ácido de Lewis é utilizado, em uma quantidade de 0,002 até
25 10% em mol, preferencialmente de 0,1 até 5,0% em mol em relação às quantidades de peso dos reagentes de amina.

A reação em ambas as etapas de reação pode ser realizada com ou, preferencialmente, sem solvente ou diluente. Se um solvente for utilizado, este deve ser inerte sob as condições de reação fornecidas e deve
30 ter uma temperatura de ebulição adequadamente alta. Os solventes adequados são, por exemplo, hidrocarbonetos opcionalmente halogenados, solventes apróticos polares, amidas líquidas e álcoois. A serem mencionados

como exemplos são: frações de éter de petróleo, preferencialmente aquelas com ebulição superior, tolueno, mesitileno, diclorobenzeno, tetrahydrofurano (THF), dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida, (DMA), triamida do ácido hexametilfosfórico (HMPTA), glimas e diglimas, dimetilsulfóxido (DMSO),
5 tetrametiluréia (TMU), álcoois superiores, tal como butanol ou etileno glicol.

E dada preferência aos produtos, em que um excesso molar de alquenos por quantidades molares de reagentes de aminas aromáticas utilizados no processo é de aproximadamente 1 até 10, preferencialmente de aproximadamente 1,5 até 5 e altamente preferido de 2-3. Com um excesso
10 molar de alquenos pode ser obtido um produto com menos de 1% de difenilamina e 1% de fenil- α -naftilamina. Os produtos que contêm menos de 1% de DPA e de PANA possuem baixa toxicidade e, portanto, não precisam de rotulação.

De acordo com uma modalidade preferida da invenção, a faixa
15 de quantidade em excesso de noneno combinado com α -metil-estireno ou estireno é de 1 até 5, preferencialmente de 1 até 3, especialmente de 1,5-2 mols. A adição de uma quantidade adicional de 0,5 mol de estireno ou de α -metil-estireno reduz o teor de difenilamina no produto até menos de 1%. Os produtos que contêm menos de 1% de DPA possuem toxicidade muito baixa
20 e, portanto, não precisam de rotulação.

Os produtos do processo são obtidos quando a primeira etapa de alquilação, a alquilação com alquenos alifáticos, é realizada, por exemplo, a uma faixa de temperatura de 120° até 250°C, especialmente a uma temperatura de 150° até 220°C. A temperatura de reação na segunda etapa de
25 reação, a alquilação com estirenos, é de aproximadamente 60° até 250°C, preferencialmente de 110° até 200°C, especialmente de 110° até 140°C.

O processo pode ser realizado através da introdução dos materiais de partida e das argilas ácidas, como o catalisador, em um recipiente de reação adequado e através do aquecimento nas temperaturas especificadas.
30 Em uma variação de processo alternativa, o tripropileno e os alquenos adicionais (α -metil-estireno ou estireno) podem ser adicionados na mistura de reação posteriormente. O tempo de alimentação do tripropileno é preferenci-

almente de 0,5-10 h e particularmente de 1-3 h. A reação é preferencialmente realizada sem a adição de solventes orgânicos. O tempo de reação pode ser de até várias horas, especialmente em um primeira etapa de 5 até 10 h e em uma segunda etapa de 2-5 h, antes de um teor de difenilamina e um teor de fenil- α -naftilamina menor que 1% ser atingido. Isto pode ser determinado tirando amostras e através de métodos analíticos. A reação é preferencialmente realizada sob pressão ambiente. A reação a pressões elevadas é possível, por exemplo, em uma autoclave sob uma pressão de 100 kPa a 1 mPa (1 até 10 bar) de pressão absoluta.

10 As argilas ácidas utilizadas no processo podem ser removidas da mistura de reação através da filtração, da centrifugação ou da decantação e podem ser reutilizadas. Na prática, são utilizadas em uma quantidade de 5,0 até 20,0% em peso, especialmente de 5,0 até 10,0% em peso em relação à quantidade total dos reagentes de amina. Se desejado, a mistura é purificada de uma maneira costumeira, por exemplo, através da destilação.

O produto obtido através da alquilação com dois alquenos diferentes possui características favoráveis de viscosidade. Por exemplo, em um viscosímetro Ubbelohde, são medidas viscosidades cinemáticas baixas de 300-400 mm²/s a 40°C (método ASTM D 445-94, micro-Ubbelohde 2,0 - 3,0 mL, fator de Ubbelohde de aprox. 5) para as misturas de difenilamina alquilada. O valor é menor do que o caso dos produtos obtidos por alquilação apenas com noneno, por exemplo, os produtos podem ser obtidos de acordo com o método que é descrito no Relatório Descritivo da Patente U.S. Nº 6.315.925, tal como o produto de reação de 1 mol de DPA com 4 mol de noneno, que possui viscosidades de 450-500 mm²/s ou b) o produto de reação que pode ser obtido de acordo com o Relatório Descritivo da Patente Francesa 1 508 785, através da reação de DPA com noneno com AlCl₃, que possui viscosidades >550 mm²/s. Além disso, os produtos alquilados com cloreto de alumínio como catalisador possuem coloração intensa (número de Gardner 9-10), comparados com o produto alquilado com argilas ácidas com números de Gardner típicos de 2-3.

Os Exemplos a seguir ilustram a invenção:

Abreviações: rpm: Rotações por minuto; min: Minuto(s); h: Hora(s); T.A.: Tempo de Retenção, GC cromatograma a gás;

As porcentagens da área no GC não adicionam exatamente até 100%. Componentes desconhecidos não especificados.

5 2 Reação de difenilamina com tripropileno e α -metilestireno

2.1 A reação é realizada em um recipiente de reação de vidro de 300 ml equipado com

- Camisa de duplo envoltório preenchida com fluido de transferência de calor (óleo que pode ser aquecido em alta temperatura)
- Resfriador de refluxo equipado com separador de água, que é preenchido com tripropileno antes do início
- Unidade de alimentação para os reagentes de tripropileno e de α -metil-estireno
- Agitador de propulsão
- Indicador de temperatura
- Dispositivo de amostragem.

O recipiente de reação é carregado com 260 g de difenilamina (Duslo), que é fundida a uma temperatura do recipiente de 80°C. 26,0 g de FULCAT 22B (Rockwood Additives) são adicionados sob agitação. O recipiente de reação é selado, evacuado a 20 mbar e lavado com nitrogênio para condições inertes. A velocidade do agitador é ajustada em 500 rpm e o recipiente de reação é aquecido a 220°C dentro do período de 1 h. A esta temperatura, 291,0 g de tripropileno (Exxon Europe) são alimentados no recipiente de reação durante 2 h. A mistura de reação começa a ferver após 5-10 min partindo do início da alimentação de tripropileno. A água adsorvida no catalisador é eliminada por destilação como um azeótropo com tripropileno e removida em um separador de água. Devido à adição constante de tripropileno, o ponto de ebulição da massa de reação é reduzido no final da alimentação gradualmente de 220° até 160-165°C. A mistura de reação é mantida em ebulição durante o tempo de alimentação completo através do ajuste da temperatura da camisa em 20°C acima da temperatura da mistura de rea-

ção. Através de agitação durante mais 2 até 4 h a 160-165°C o teor de difenilamina na massa de reação é reduzido em menos de 10% em relação ao teor de amina na massa de reação. A mistura de reação é resfriada até 130°C dentro de um período de 0,5 h. 91 g de α -metil-estireno (Merck) são
 5 adicionados a 130°C dentro de um período de 1 h. Durante o curso da reação, a temperatura da mistura de reação é aumentada até 133-134°C. Um teor final de <1% de difenilamina em relação ao teor de amina na massa de reação é obtido durante um tempo de reação adicional de 2 h.

É permitido que o catalisador assente no reator durante 1 h sem
 10 agitação. A mistura de reação é removida do topo do reator através de um tubo de vidro. A mistura de reação é filtrada através de um filtro com um diâmetro de poro de aprox. 1-3 μ . O filtrado é transferido para um recipiente de destilação sem coluna. Os materiais de partida não convertidos tripropileno e α -metil-estireno são extraídos por destilação por destilação a vácuo em uma
 15 temperatura de fundo máxima de 260°C e um vácuo mínimo de 10 mbar. O recipiente de destilação é resfriado até 80°C e purgado com nitrogênio até que a pressão atmosférica seja atingida. Aproximadamente 500 g de um líquido amarelo e viscoso são obtidos. A composição do produto final que é determinada por cromatografia a gás em coluna de capilar é fornecida abaixo.
 20

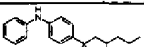
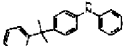
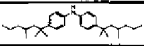
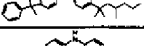
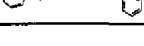
1.2 Resultados Analíticos

1.2.1 Cromatografia a gás em coluna de capilar

	Cromatógrafo a gás	Hewlett Packard HP 6890
	Método de injeção	Injeção direta "na coluna"
25	Volume de injeção	1,0 μ L
	Coluna	Sílica fundida, comprimento de 15 m, diâmetro de 0,32 mm (J&W)
	Fase Estacionária	Óleo de silício (5%-fenil-metil-polissiloxano DB-5, camada do filme de 0,25 μ
30	Detector	FID (cf. Limite de detecção)
	Tempo de integração	3,0 - 33,0 min
	Gás carreador	He (1,6 mL/min)

	Gases auxiliares	H ₂ (30 mL/min), ar (400 mL/min)
	Temperaturas	
	Injetor	0,5 min a 100°C, 100°C/min até 320°C, 30 min a 320°C;
5	Forno	1,0 min a 100°C, 10°C/min até 320°C, 10 min a 320°C;
	Detector	340°C
	Método de avaliação	Por percentual de área sem fatores de correção
10	Limite de detecção	0,05 de area%

TABELA

Componente	Estrutura Proposta	Massa Molar	T.A.	Area% do componente no GC
Difenilamina		169,23	8,2	0,81/0,81%
4-Nonildifenilamina	Isômero	295,47	13,8	1,11/1,11%
4-Nonildifenilamina		295,47	16,1	31,60/31,60%
4-α-Metilestirildifenilamina		287,40	17,6	7,51/7,51%
4,4'-Dinonildifenilamina	Isômero	421,71	19,3	1,25/1,29%
4,4'-Dinonildifenilamina		421,71	21,6	18,39/18,40%
4-α-Metilestiril-4'-nonildifenilamina		413,65	23,6	30,87/30,85%
4,4'-Di-α-metilestirildifenilamina		405,58	25,0	8,26/8,26%
Tri-α-metilestirildifenilamina		523,76	29,5	<0,05/<0,05%

- 1.1.1 O teor de nitrogênio determinado com o método de DUMAS é de 3,9%.
- 1.1.2 O nitrogênio básico determinado por titulação com ácido perclórico é de 3,75%.
- 15 1.1.3 A Viscosidade Cinemática de acordo com o método de Ubbelohde a 40°C é de 430 mm²/s
- 2 Reação de N-α-naftil-N-fenilamina (PANA) com excesso de α-metilestireno
- 20 2.1 Um recipiente de reação de vidro de 1000 mL equipado com
- Camisa com aquecimento com óleo em alta temperatura
 - Resfriador de refluxo com separador de água que é preenci-

do com α -metilestireno antes do início

- Unidade de alimentação para α -metilestireno
 - Agitador propulsor e dispositivo de amostragem
 - Indicador de temperatura
- 5 • Fornecimento de vácuo e atmosfera de gás inerte com nitrogênio

é carregado com 403 g de PANA (Merck) e 40,3 g de FULCAT 22B (Rockwood Additives). O recipiente de reação é fechado e evacuado a 20 mbar e recebe descarga de nitrogênio. A temperatura circundante é ajustada em 10 130°C e a PANA fundida é formada a aproximadamente 80°C. A velocidade do agitador é ajustada em 500 rpm e a massa de reação é aquecida a 130°C dentro de um período de 0,5 h. A água formada no catalisador é removida acima de 100°C no separador de água. Após atingir 130°C, 477,8 g de α -metilestireno correspondendo a 2,2 mols de α -metilestireno por mol de PANA são adicionados durante 3 h. Por causa do calor da reação, a temperatura interna aumenta até aproximadamente 135°C.

Após a adição da alimentação, a massa de reação é mantida a uma temperatura interna de 130-135°C durante mais 3 h. A massa de reação é resfriada até 110°C e filtrada para remover o catalisador. O α -metilestireno restante é extraído por destilação à temperatura de fundo máxima de 255°C a uma pressão de 20 mbar. 660 g do produto são formados com a composição a seguir determinada pela análise de GC.

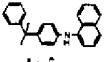
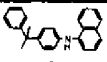
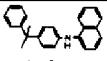
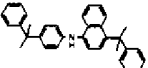
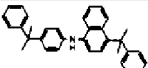
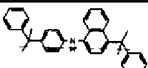
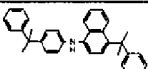
2.2 Resultados Analíticos

2.2.1 Cromatografia a gás em coluna de capilar

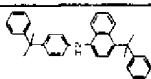
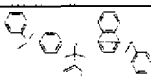
25	Cromatógrafo a gás	Hewlett Packard HP 6890
	Técnica de injeção	Em coluna
	Volume de injeção	1,0 μ L
	Coluna	Sílica fundida, comprimento: 15 m, diâmetro: 0,32 mm (J&W)
30	Fase estacionária	Óleo de silício (5%-fenil-metil-polissiloxano, DB-5, espessura do filme 0,25 μ
	Detector	FID (sensibilidade cf. limite de detecção)

	Integração	3,0 - 36,0 min
	Gás carreador	He: 1,6 mL/min
	Gases auxiliares	H ₂ : 30 mL/min, ar: 400 mL/min
	Temperaturas	
5	Injetor	0,5 min a 100°C, 100°C/min até 350°C, 30 min a 350°C;
	Forno	1,0 min a 100°C, 10°C/min até 350°C, 10 min a 350°C
	Detector	370°C
10	Duração do ciclo	36 min
	Preparação da amostra	95-115 mg de amostra em 20 ml de tolueno

TABELA

Componentes	Estruturas propostas por GC/MS	Massa Molar	T.A.	Area% do componente no GC
Dímero de α -metilestireno	Isômero	236,36	9,0	3,51/3,51%
Dímero de α -metilestireno	Isômero	236,36	10,2	1,42/1,42%
Fenil- α -naftilamina		219,29	13,7	0,83/0,83%
Mono- α -metilestiril-fenil- α -naftilamina	 ou Isômero	337,47	19,1	0,17/0,17%
Mono- α -metilestiril-fenil- α -naftilamina	 ou Isômero	337,47	20,5	0,23/0,23%
Mono- α -metilestiril-fenil- α -naftilamina	 ou Isômero	337,47	21,7	70,12/70,10%
Di- α -metilestiril-fenil- α -naftilamina	 ou Isômero	455,65	24,4	0,27/0,27 %
Di- α -metilestiril-fenil- α -naftilamina	 ou Isômero	455,65	24,7	0,74/0,74 %
Di- α -metilestiril-fenil- α -naftilamina	 ou Isômero	455,65	26,0	0,42/0,42 %
Di- α -metilestiril-fenil- α -naftilamina	 ou Isômero	455,65	26,8	13,09/13,09 %

continuação

Componentes	Estruturas propostas por GC/MS	Massa Molar	T.A.	Area% do componente no GC
Di- α -metilestiril-fenil- α -naftilamina	 ou Isômero	455,65	26,9	0,15/0,15 %
Tri- α -metilestiril-fenil- α -naftilamina	 ou Isômero	573,82	29,5	0,90/0,90 %

2.2.2 Análise dos elementos de acordo com o método de DUMAS: 89,3% de Carbono, 7,0% de Hidrogênio, 3,4% de Nitrogênio.

2.2.3 Nitrogênio básico por titulação com ácido perclórico: 3,3%

5 2.2.4 Viscosidade cinemática determinada pelo método de Ubbelohde a 80°C 215 mm²/s

3. Reação de N- α -naftil-N-fenilamina (PANA) e difenilamina (DPA) com tripropileno e α -metilestireno

10 3.1.A reação é realizada em um recipiente de reação de vidro de 1000 mL equipado com

- Camisa preenchida com um óleo a alta temperatura que pode ser aquecido
- Resfriador de refluxo equipado com um separador de água, que é preenchido com tripropileno antes do início
- 15 • Unidade de alimentação para os reagentes de tripropileno e de α -metil-estireno
- Agitador de propulsão
- Indicador de temperatura
- Dispositivo de amostragem.

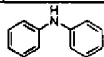
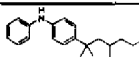
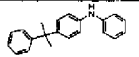
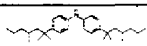
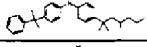
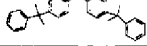
20 O recipiente de reação é carregado com 113,4 de difenilamina (DUSLO) e 146,9 g de fenil- α -naftilamina (Merck). 26,0 g de FULCAT 22B (Rockwood Additives) são adicionados sob agitação. O recipiente de reação é selado, evacuado a 20 mbar e purgado com nitrogênio para condições inertes. A velocidade do agitador é ajustada em 500 rpm e o recipiente de
25 reação é aquecido a 220°C dentro de um período de 1 hora. A esta temperatura, 423 g de tripropileno (Exxon Europe) são alimentados no recipiente de

reação durante 2 h. A mistura de reação começa a ferver após 10 min partindo do início da alimentação de tripropileno. A água adsorvida no catalisador é destilada como um azeótropo com tripropileno e removida em um separador de água. Devido ao fato de que o tripropileno é adicionado constantemente, o ponto de ebulição da massa de reação é reduzido gradualmente de 220° até 160-165°C no final da alimentação. A mistura de reação é mantida em ebulição durante o tempo de alimentação completo através do ajuste da temperatura da camisa 20°C maior que a temperatura da mistura de reação. Através da agitação durante 4 h adicionais a 160-165°C, o teor de difenilamina na massa de reação é reduzido abaixo de 10% em relação ao teor de amina. A mistura de reação é resfriada a 130°C dentro de um período de 0,5 h. 79 g de α -metil-estireno (Merck) são adicionados a 130°C dentro de um período de 1 h. Durante o curso da reação, a temperatura da mistura de reação é aumentada até 133-134°C. O teor final de <1% de difenilamina em relação ao teor de amina na massa de reação é obtido durante um tempo de reação adicional de 2 h.

3.2 Resultados Analíticos

3.2.1 Cromatografia a gás em coluna de capilar

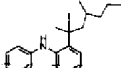
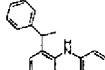
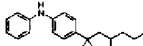
Tabela

Componentes	Estrutura proposta em GC/MS	Massa Molar	T.A.	Area% do Componente no GC
Difenilamina		169,23	8,2	0,81/0,81%
Dímero de α -metilestireno	Isômero	236,36	9,4	<0,05/<0,05%
Dímero de α -metilestireno	Isômero	236,36	10,1	<0,05/<0,05%
Dímero de α -metilestireno	Isômero	236,36	10,6	0,08/0,08%
4-Nonil-difenilamina	Isômero	295,47	13,8	1,11/1,11%
4-Nonil-difenilamina		295,47	16,1	31,60/31,60%
4- α -Metiltestirenil-difenilamina		287,40	17,6	7,51/7,51%
4-4'-Dinonil-difenilamina	Isômero	421,71	19,3	1,25/1,29 %
4-4'-Dinonil-difenilamina		421,71	21,6	18,39/18,40%
4- α -Metilestiril-4'-nonil-difenilamina		413,65	23,6	30,87/30,85%
4-4'-Di- α -metilestireno-difenilamina		405,58	25,0	8,26/8,26 %
Tri- α -metilestireno-difenilamina		523,76	29,5	<0,05/<0,05%

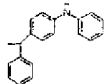
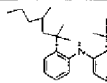
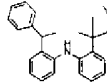
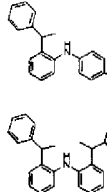
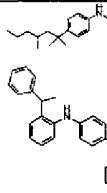
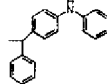
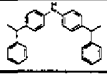
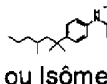
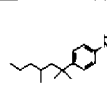
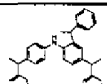
3.2.2 Análise dos elementos de acordo com o método de DUMAS: 87,0% de carbono, 9,8% de hidrogênio, 3,6% de nitrogênio

- 3.2.3 Nitrogênio básico determinado através da titulação com ácido perclórico: 3,5%
- 3.2.4 Viscosidade cinemática a 80°C, 58 mm²/s
- 4 Reação de difenilamina (DPA) com tripropileno e estireno
- 5 4.1 DPA é alquilada com tripropileno e estireno de uma maneira análoga ao Exemplo 1 através da reação de 260 g de difenilamina (DUSLO) e 291 g de tripropileno (Exxon Europe) de acordo com o Exemplo 1 e da adição de 80 g de estireno (Merck) a 130°C dentro de um período de 1 h. Durante o curso da reação, a temperatura é aumentada até 133-134°C. Um teor final de <1% de difenilamina em relação ao teor de amina na massa de reação é atingido durante um tempo de reação adicional de 2 h. A massa de reação é filtrada e a quantidade em excesso de tripropileno é removida por destilação de acordo com o Exemplo 1 a uma temperatura de fundo máxima de 260°C e uma pressão absoluta de 10 mbar. Aproximadamente 492 g de um líquido amarelo e viscoso são obtidos.
- 15 4.2 Resultados Analíticos
- 4.2. Cromatografia a gás em coluna de capilar (método analítico conforme Exemplo 1)
- 20

TABELA

Componentes	Estruturas propostas por GC/MS	Massa Molar	T.A.	Area% do componente no GC
Difenilamina		169,23	8,3	0,36/0,36%
Dímero de estireno	Isômero	208,30	9,1	<0,05/<0,05%
Dímero de estireno	Isômero	208,30	9,3	<0,05/<0,05%
Dímero de estireno	Isômero	208,30	10,1	<0,05/<0,05%
2-Nonil-difenilamina		295,47	13,0-14,9	1,40/1,41%
2-Estiril-difenilamina		273,38	15,2	1,92/1,92%
4-Nonil-difenilamina		295,47	15,3-17,1	39,97/40,03%

continuação

Componentes	Estruturas propostas por GC/MS	Massa Molar	T.A.	Area% do Componente no GC
4-Estiril-difenilamina		273,38	17,3	5,14/5,15%
2,2'-Dinonil-difenilamina		421,71	17,8-19,4	0,38/0,38%
2-Estiril-2'-nonil-difenilamina		399,62	19,4-20,5	5,66/5,65%
2-Estiril-4'-nonil-difenilamina + 2,2'-Diestiril-difenilamina		399,62 + 377,53	20,5 - 21,5	9,70/9,70%
4,4'-Dinonil-difenilamina + 2,4'-Diestiril-difenilamina		421,71 + 377,53	21,5 - 22,7	17,34/17,30%
4-Estiril-4'-nonil-difenilamina		399,62	22,7 - 24,0	6,89/ 6,87%
4,4'-Diestiril-difenilamina		377,53	24,2	5,11/ 5,11%
Dinonil-estiril-difenilamina	 ou Isômero	525,86	24,3 - 25,1	2,19/ 2,19%
Nonil-diestiril-difenilamina	 ou Isômero	503,68	25,2 - 26,2	1,45/1,44%
2,4,4'-Triestiril-difenilamina		481,68	26,8	2,24/2,25%

Observações: Alguns grupos não foram separados com o método cromatográfico a gás proposto.

- 4.2.2 Análise dos elementos de acordo com o método de DUMAS:
5 85% de carbono, 9,6% de hidrogênio, 4,2% de nitrogênio
- 4.2.3 Nitrogênio básico determinado por titulação com ácido perclórico: 4,1%
- 4.2.4 Viscosidade cinemática determinada de acordo com o método

de Ubbelohde a 40°C é de 277 mm²/s

5 Resultados da Aplicação

Tabela 1

Formulação/Testes	1	2	3	4	5
Formulação de Base ¹⁾	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.
PANA	1,5	--	--	--	--
IRGANOX L01 ²⁾	1,5	--	--	--	--
Produto de Reação. Exemplo 2 ³⁾ [APAN]	--	1,5	1,2	1,0	0,8
IRGANOX L67 ⁴⁾ [ADPA]	--	1,5	1,8	2,0	2,2
Proporção de APAN:ADPA	50:50	50:50	40:60	35:65	25:75
Δ TAN ⁵⁾	1,59	1,62	2,19	3,43	0,86
Δ% de Visc ⁶⁾ 40°C	23,8	20,1	23,6	23,3	25,5
Lama ⁷⁾ [mg]	4,7	6,3	4,7	6,6	8,3
Δ Cu ⁸⁾ [mg/cm ²]	0,16	-0,04	-0,07	-0,10	-0,04

As misturas são obtidas através da agitação magnética (bastão)

5 sobre uma placa aquecedora a 60°C.

¹⁾ Formulação de Base em óleo que compreende 2% de fosfato de triarila e 0,1% de desativador metálico de triazol em um éster de pentaeritritol sintético

²⁾ IRGANOX L01: 4,4'-di-terc-octildifenilamina

³⁾ Produto de reação de N-α-naftil-N-fenilamina (PANA) com excesso de α-metilestireno

⁴⁾ (Mono/di/tri) difenilamina nonilada

⁵⁾ TAN: Número Ácido Total: procedimento de titulação potenciométrica ASTM D 664

⁶⁾ Δ% de Visc 40°C: A viscosidade é medida através do procedimento de viscosidade cinemática ASTM D 445 a 40°C

⁷⁾ A lama é determinada por filtração do óleo testado através de papéis de filtro Whatman N° 41 pré-secos e pré-pesados

⁸⁾ A corrosão do cobre é determinada através da perda de peso do corpo de prova de cobre. Após o teste, o corpo de prova de cobre é lavado e esfregado com bolas de algodão encharcados em n-heptano. O corpo de prova é seco, pesado até aproximadamente 0,1 mg e as dimensões do corpo de prova são medidas até aproximadamente 0,1 cm. A corrosão é relatada em mg/cm². As alterações no peso dos corpos de prova de aço, prata, alumínio e magnésio são negligenciáveis.

Resultados da Aplicação

Tabela 2

Formulação/Testes	1	2	3
Formulação de Base ¹⁾	Bal.	Bal.	Bal.
PANA	1,5	--	--
IRGANOX L01 ²⁾	1,5	--	--
IRGANOX L57 ⁹⁾		1,5	
NAUGALUBE APAN ¹⁰⁾	--	1,5	--
Produto de Reação Exemplo 3	--	--	3,0
Δ TAN ⁵⁾	1,59	0,60	0,96
$\Delta\%$ de Visc ⁶⁾ 40°C	23,8	24,6	20,0
Lama ⁷⁾ [mg]	4,7	34,7	2,3
Δ Cu ⁸⁾ [mg/cm ²]	0,16	-0,04	-0,02

As misturas são obtidas através da agitação magnética (bastão) sobre uma placa aquecida a 60°C.

5 1) - 8) cf. Exemplo 5

9) IRGANOX L57: (terc-butila, octila ramificada) difenilamina alquilada

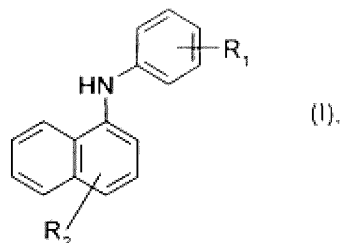
10) NAUGALUBE APAN: PANA alquilada com tetrapropileno

REIVINDICAÇÕES

1. Composição, caracterizada pelo fato de que consiste em:

(A) uma mistura de aditivos que consiste em:

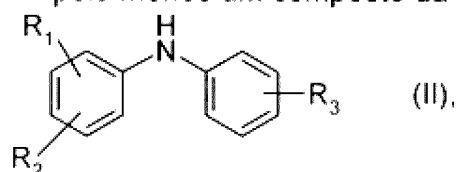
(a) pelo menos um composto da fórmula (I):



na qual

um de R_1 e R_2 independentemente um do outro representa hidrogênio ou um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em 2,4-dimetil-2-heptila, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila e o outro representa um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em 2,4-dimetil-2-heptila, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila; e

(b) pelo menos um composto da fórmula (II):



na qual

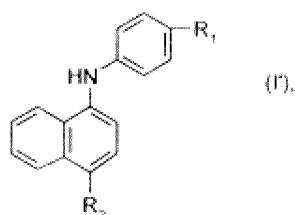
R_1 e R_2 independentemente um do outro representam hidrogênio ou um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em terc-butila, 2,4,4-trimetil-2-pentila, 2,4-dimetil-2-heptila, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila; e R_3 representa um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em terc-butila, 2,4,4-trimetil-2-pentila, 2,4-dimetil-2-heptila, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila; e

(B) um óleo de base de viscosidade lubrificante susceptível à degradação oxidativa, térmica ou induzida pela luz.

2. Composição, caracterizada pelo fato de que consiste em:

(A) uma mistura de aditivos que consiste em:

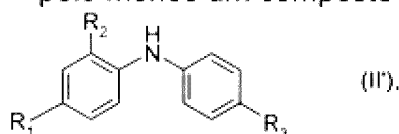
(a) pelo menos um composto da fórmula (I1):



na qual

um de R_1 e R_2 , independentemente um do outro, representa hidrogênio ou um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em 2,4-dimetil-2-heptila, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila e o outro representa um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em 2,4-dimetil-2-heptila, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila ou um isômero do mesmo; e

(b) pelo menos um composto da fórmula (II'):



na qual

R_1 e R_2 , independentemente um do outro, representam hidrogênio ou um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em terc-butila, 2,4,4-trimetil-2-pentila, 2,4-dimetil-2-heptila, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila; e R_3 representa um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em terc-butila, 2,4,4-trimetil-2-pentila, 2,4-dimetil-2-heptila, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila ou um isômero do mesmo; e

B) um óleo de base de viscosidade lubrificante susceptível à degradação oxidativa, térmica ou induzida pela luz.

3. Composição, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que consiste em uma mistura de aditivos que consiste em:

(a) pelo menos um composto de fórmula (I'), na qual um de R_1 e R_2 independentemente um do outro representa hidrogênio ou um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que

consiste em 2,4-dimetil-2-heptila, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila e o outro representa um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em 2,4-dimetil-2-heptila, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila; e

- 5 (b) pelo menos um composto de fórmula (II'), na qual R_1 e R_2 independentemente um do outro representam hidrogênio ou um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em terc-butila, 2,4,4-trimetil-2-pentila, 2,4-dimetil-2-heptila, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila; e R_3 representa um
- 10 radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em terc-butila, 2,4,4-trimetil-2-pentila, 2,4-dimetil-2-heptila, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila.

4. Composição, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que consiste em uma mistura de aditivos que consiste em:

- 15 (a) pelo menos um composto de fórmula (I'), na qual um de R_1 e R_2 independentemente um do outro representa hidrogênio ou um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em 2,4-dimetil-2-heptila e 2-fenil-2-propila e o outro representa um radical hidrocarboneto selecionado do
- 20 grupo que consiste em 2,4-dimetil-2-heptila e 2-fenil-2-propila; e
- b) pelo menos um composto de fórmula (II'), na qual R_1 e R_2 independentemente um do outro representam hidrogênio ou um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que
- 25 consiste em terc-butila, 2,4,4-trimetilpent-2-ila, 2,4-dimetil-2-heptila e 2-fenil-2-propila; e R_3 representa um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em terc-butila, 2,4,4-trimetilpent-2-ila, 2,4-dimetil-2-heptila e 2-fenil-2-propila.

30 5. Composição, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que consiste em uma mistura de aditivos que consiste em:

- (a) pelo menos um composto de fórmula (I'), na qual um de R_1

5 e R_2 independentemente um do outro representa hidrogênio ou um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em 2,4-dimetil-2-heptila e 2-fenil-2-propila e o outro representa um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em 2,4-dimetil-2-heptila e 2-fenil-2-propila; e

10 (b) pelo menos um composto de fórmula (II'), na qual R_1 e R_2 independentemente um do outro representam hidrogênio ou um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em 2,4-dimetil-2-heptila e 2-fenil-2-propila; e R_3 representa um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em 2,4-dimetil-2-heptila e 2-fenil-2-propila.

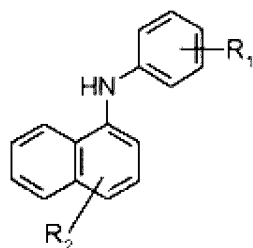
15 6. Composição, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que o óleo de base de viscosidade lubrificante do componente (B) susceptível à degradação oxidativa, térmica e induzida pela luz é um polímero natural, semi-sintético ou sintético ou um fluido funcional.

20 7. Composição, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que o fluido funcional é um fluido lubrificante, de máquina, óleo para motor, óleo para turbina, óleo para engrenagem, fluido para trabalho em metal ou um fluido hidráulico.

8. Composição, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que contém adicionalmente aditivos convencionais adequados para a proteção de um óleo de base de viscosidade lubrificante susceptível à degradação oxidativa, térmica e induzida pela luz.

25 9. Mistura de aditivos, caracterizada pelo fato de que consiste em:

(a) pelo menos um composto (I),

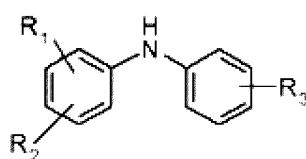


(I), como definido na reivindicação 1,

na qual

um de R_1 e R_2 , independentemente um do outro, representa hidrogênio ou um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em 2,4-dimetil-2-heptila, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila e o outro representa um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em 2,4-dimetil-2-heptila, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila; e

(b) pelo menos um composto (II),



(II), como definido na reivindicação 1,

na qual

R_1 e R_2 , independentemente um do outro, representam hidrogênio ou um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em terc-butila, 2,4,4-trimetil-2-pentila, 2,4-dimetil-2-heptila, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila; e R_3 representa um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em terc-butila, 2,4,4-trimetil-2-pentila, 2,4-dimetil-2-heptila, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila.

10. Processo para estabilização de um óleo de base de viscosidade lubrificante susceptível à degradação oxidativa, térmica ou induzida pela luz, caracterizado pelo fato de que compreende a adição ou a aplicação ao óleo de base de viscosidade lubrificante, de uma mistura de aditivos, como definida na reivindicação 9, como um estabilizante.

11. Processo para preparação de uma composição, como definida na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende a alquilação de N- α -naftil-N-fenilamina (PANA) ou de uma mistura de PANA e difenilamina com noneno ou de uma mistura de nonenos isoméricos na presença de estireno ou α -metilestireno e um catalisador ácido e a adição à mistura de reação de um composto (II) em que R_1 e R_2 independentemente um do outro

representam hidrogênio ou um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em terc-butila e 2,4,4-trimetil-2-pentila e R_3 representa 2,4,4-trimetil-2-pentila.

12. Processo para preparação de uma composição, como definida na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende a alquilação de N- α -naftil-N-fenilamina (PANA) com noneno ou de uma mistura de nonenos isoméricos na presença de α -metilestireno e um catalisador ácido e a adição à mistura de reação de um composto (II) ou de uma mistura do composto (II), no qual R_1 e R_2 independentemente um do outro representam hidrogênio ou um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em terc-butila, 2,4,4-trimetil-2-pentila e 2,4-dimetil-2-heptila e R_3 representa um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em terc-butila, 2,4,4-trimetil-2-pentila e 2,4-dimetil-2-heptila.

13. Processo para preparação de uma mistura, que compreende pelo menos um composto (I), como definido na reivindicação 9, na qual um de R_1 e R_2 independentemente um do outro representa hidrogênio ou um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em 2,4-dimetil-2-heptila, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila e o outro representa um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em 2,4-dimetil-2-heptila, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila, o referido processo caracterizado pelo fato de que compreende a alquilação de N- α -naftil-N-fenilamina (PANA) com noneno ou uma mistura de nonenos isoméricos na presença de estireno ou α -metilestireno e um catalisador ácido.

14. Processo para preparação de uma mistura, que compreende pelo menos um composto (I), como definido na reivindicação 9, no qual um de R_1 e R_2 independentemente um do outro representa hidrogênio ou um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em 2,4-dimetil-2-heptila, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila e o outro representa um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em 2,4-dimetil-2-heptila, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila; e pelo menos um composto (II), como definido na reivindicação 9, no qual R_1 e R_2 independentemente um do outro representam hidrogênio ou um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que con-

siste em 2,4-dimetil-2-heptila, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila; e R_3 representa um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em 2,4-dimetil-2-heptila, 1-feniletila e 2-fenil-2-propila, o referido processo caracterizado pelo fato de que compreende a alquilação de uma mistura de N- α -naftil-N-fenilamina (PANA) e difenilamina com noneno ou uma mistura de nonenos isoméricos na presença de estireno ou α -metilestireno e um catalisador ácido.

15 15. Processo para preparação de uma mistura, de acordo com a reivindicação 13, em que a mistura compreende pelo menos um composto (I), como definido na reivindicação 9, no qual um de R_1 e R_2 independentemente um do outro representa hidrogênio ou um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em 2,4-dimetil-2-heptila e 2-fenil-2-propila e o outro representa um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em 2,4-dimetil-2-heptila e 2-fenil-2-propila, o referido processo caracterizado pelo fato de que compreende a alquilação de N- α -naftil-N-fenilamina (PANA) com noneno ou uma mistura de nonenos isoméricos na presença de α -metilestireno e um catalisador ácido.

20 16. Processo para preparação de uma mistura, de acordo com a reivindicação 14, em que a mistura compreende pelo menos um composto (I), como definido na reivindicação 9, no qual um de R_1 e R_2 independentemente um do outro representa hidrogênio ou um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em 2,4-dimetil-2-heptila e 2-fenil-2-propila e o outro representa um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em 2,4-dimetil-2-heptila e 2-fenil-2-propila; e pelo menos um composto (II), como definido na reivindicação 9, no qual R_1 e R_2 independentemente um do outro representam hidrogênio ou um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em 2,4-dimetil-2-heptila e 2-fenil-2-propila; e R_3 representa um radical hidrocarboneto selecionado do grupo que consiste em 2,4-dimetil-2-heptila e 2-fenil-2-propila, caracterizado pelo fato de que compreende a alquilação de uma mistura de N- α -naftil-N-fenilamina (PANA) e difenilamina com noneno ou uma mistura de nonenos isoméricos na presença de α -metilestireno e um catalisador ácido.

RESUMO

Patente de Invenção: **"COMPOSIÇÕES DE PANA E DPA ALQUILADAS E SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO, MISTURA DE ADITIVOS E SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO, E PROCESSO PARA ESTABILIZAÇÃO DE ÓLEO DE BASE DE VISCOSIDADE LUBRIFICANTE SUSCETÍVEL À DEGRADAÇÃO OXIDATIVA".**

A invenção se refere a uma composição que compreende uma mistura de N- α -naftil-N-fenilamina (PANA) alquilada e difenilamina (DPA) alquilada, o produto que pode ser obtido através da alquilação de PANA ou de uma mistura de PANA e DPA com alquenos e o processo para a alquilação de PANA ou de uma mistura de PANA e DPA com alquenos. As composições de acordo com a presente invenção possuem uma ação antioxidativa importante, que pode ser demonstrada através de processos de teste estabelecidos.