

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 560 658**

(51) Int. Cl.:

C10M 133/12 (2006.01)
C08K 5/18 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2005 E 05740135 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.11.2015 EP 1730101**

(54) Título: **Composiciones de PANA y DPA alquiladas**

(30) Prioridad:

01.04.2004 US 558801 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.02.2016

(73) Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 LUDWIGSHAFEN, DE**

(72) Inventor/es:

**AEBLI, BEAT MICHAEL;
EVANS, SAMUEL;
RIBEAUD, MARC y
CHASAN, DAVID ELIEZER**

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 560 658 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones de PANA y DPA alquiladas

La invención se refiere a una composición que comprende una mezcla de N- α -naftil-N-fenilamina (PANA) alquilada y difenilamina (DPA) alquilada, al producto que puede obtenerse mediante la alquilación de PANA o una mezcla de PANA y DPA con alquenos y al procedimiento para la alquilación de PANA o una mezcla de PANA y DPA con alquenos.

Se añaden aditivos a numerosos productos orgánicos usados ampliamente en ingeniería, por ejemplo a lubricantes, fluidos hidráulicos, fluidos para metalurgia, combustibles o polímeros, para mejorar sus propiedades de rendimiento. En particular, existe la necesidad de aditivos que inhiban eficazmente la degradación oxidante, térmica y/o inducida por luz de estos productos. Esto da como resultado un aumento considerable de la utilidad de estos productos.

La memoria descriptiva de la patente estadounidense 2 943 112 da a conocer antioxidantes del grupo de las difenilaminas alquiladas que se preparan mediante reacción de difenilamina con alquenos en presencia de ácidos minerales y grandes cantidades de arcillas ácidas como catalizadores. La alquilación de la difenilamina con alquenos, por ejemplo noneno, da como resultado mezclas de difenilamina mono- y di-alquilada. En ese procedimiento, no se hacen reaccionar cantidades relativamente grandes del material de partida, generalmente de desde el 6 hasta el 12% de difenilamina, lo que reduce la eficacia antioxidante de las difenilaminas alquiladas y da como resultado la deposición de lodo y confiere propiedades tóxicas no deseables al producto. Se propone la reacción posterior con alquenos adicionales, por ejemplo estireno o α -metilestireno, como alternativa a la separación por destilación del material de partida de los productos.

La memoria descriptiva de la patente francesa 1 508 785 da a conocer la preparación de una mezcla del 80% de dinonildifenilamina y el 15% de nonildifenilamina en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts del tipo de cloruro de aluminio, pero esa mezcla todavía tiene un contenido en difenilamina del 2% (véase en ese documento la información en el ejemplo 2). La preparación de esa mezcla resulta especialmente desventajosa puesto que está contaminada con trazas de cloro, compuestos de metal y subproductos no deseables, por ejemplo difenilaminas N-alquiladas y difenilaminas alquiladas en las posiciones 2 y 2', es de color negro y es muy viscosa.

La memoria descriptiva de la patente estadounidense 6 315 925 da a conocer la reacción de alquilación de difenilamina con un exceso de ninguno o una mezcla de nonenos isoméricos en presencia del 2,0 al 25,0% en peso, basado en difenilamina de una arcilla ácida y la ausencia de un ácido protónico libre.

La solicitud de patente europea 387 979 da a conocer una composición que comprende dioctildifenilamina p,p'-ramificada y octilfenil- α -naftilamina N-p-ramificada. El ejemplo comparativo 2 de esa referencia revela que la composición (el 1% de cada componente) es parcialmente insoluble en aceite mineral purificado y aceite de poli- α -olefina.

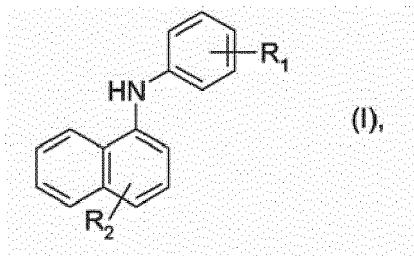
El documento FR 2 832 417 A se refiere a combinaciones sinérgicas de antioxidantes de arilamina en aceites para turbinas. El documento US 2.530.769 se refiere a derivados mixtos de difenilamina y a un método de preparación de los mismos.

La presente invención se refiere a una composición de difenilaminas alquiladas que tiene propiedades mejoradas, tales como solubilidad en aceite mineral, para las aplicaciones técnicas pretendidas. La mejora se logra mezclando una N- α -naftil-N-fenilamina (PANA) alquilada con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en 2,4-dimetil-2-heptilo, 1-fenil-etilo y 2-fenil-2-propilo con una difenilamina alquilada con al menos uno, preferiblemente dos, sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en terc-butilo, octilo ramificado, 2,4-dimetil-2-heptilo, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo.

La invención se refiere a una composición que consiste en

A) una mezcla de aditivos que consiste en

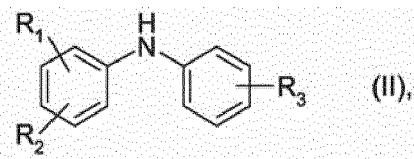
a) al menos un compuesto:



en el que uno de R₁ y R₂ representa independientemente del otro hidrógeno o un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en 2,4-dimetil-2-heptilo, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo y el otro representa un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en 2,4-dimetil-2-heptilo, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo; y

5

b) al menos un compuesto:



10 en el que R₁ y R₂ representan independientemente entre sí hidrógeno o un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en terc-butilo, 2,4,4-trimetil-2-pentilo, 2,4-dimetil-2-heptilo, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo; y

R₃ representa un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en terc-butilo, 2,4,4-trimetil-2-pentilo, 2,4-dimetil-2-heptilo, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo; y

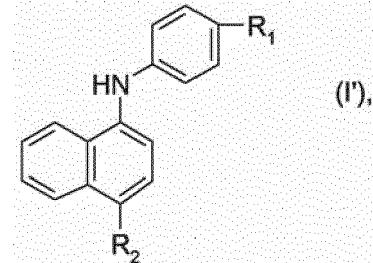
B) un aceite de base de viscosidad de lubricación susceptible de degradación oxidante, térmica o inducida por luz.

Según una realización preferida la invención se refiere a una composición que consiste en

A) una mezcla de aditivos que consiste en

15

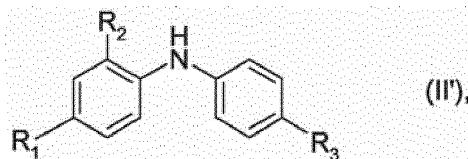
a) al menos un compuesto:



en el que uno de R₁ y R₂ representa independientemente del otro hidrógeno o un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en 2,4-dimetil-2-heptilo, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo y el otro representa un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en 2,4-dimetil-2-heptilo, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo o un isómero de los mismos; y

20

b) al menos un compuesto:



en el que R₁ y R₂ representan independientemente entre sí hidrógeno o un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en terc-butilo, 2,4,4-trimetil-2-pentilo, 2,4-dimetil-2-heptilo, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo; y

25

R₃ representa un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en terc-butilo, 2,4,4-trimetil-2-

pentilo, 2,4-dimetil-2-heptilo, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo o un isómero de los mismos; y

B) un aceite de base de viscosidad de lubricación susceptible de degradación oxidante, térmica o inducida por luz.

Según una realización particularmente preferida, la composición consiste en una mezcla de aditivos que consiste en

a) al menos un compuesto (I'), en el que uno de R₁ y R₂ representa independientemente del otro hidrógeno o un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en 2,4-dimetil-2-heptilo, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo y el otro representa un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en 2,4-dimetil-2-heptilo, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo; y

b) al menos un compuesto (II'), en el que R₁ y R₂ representan independientemente entre sí hidrógeno o un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en terc-butilo, 2,4,4-trimetil-2-pentilo, 2,4-dimetil-2-heptilo, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo; y R₃ representa un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en terc-butilo, 2,4,4-trimetil-2-pentilo, 2,4-dimetil-2-heptilo, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo.

Según una realización sumamente preferida, la invención se refiere a una composición, que consiste en una mezcla de aditivos que consiste en

a) al menos un compuesto (I'), en el que uno de R₁ y R₂ representa independientemente del otro hidrógeno o un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en 2,4-dimetil-2-heptilo y 2-fenil-2-propilo y el otro representa un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en 2,4-dimetil-2-heptilo y 2-fenil-2-propilo; y

b) al menos un compuesto (II'), en el que R₁ y R₂ representan independientemente entre sí hidrógeno o un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en terc-butilo, 2,4,4-trimetilpent-2-ilo, 2,4-dimetil-2-heptilo y 2-fenil-2-propilo; y R₃ representa un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en terc-butilo, 2,4,4-trimetilpent-2-ilo, 2,4-dimetil-2-heptilo y 2-fenil-2-propilo.

Según una realización particularmente relevante, la invención se refiere a una composición, que consiste en una mezcla de aditivos que consiste en

a) al menos un compuesto (I'), en el que uno de R₁ y R₂ representa independientemente del otro hidrógeno o un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en 2,4-dimetil-2-heptilo y 2-fenil-2-propilo y el otro representa un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en 2,4-dimetil-2-heptilo y 2-fenil-2-propilo; y

b) al menos un compuesto (II'), en el que R₁ y R₂ representan independientemente entre sí hidrógeno o un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en 2,4-dimetil-2-heptilo y 2-fenil-2-propilo; y R₃ representa un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en 2,4-dimetil-2-heptilo y 2-fenil-2-propilo.

Una realización adicional de la invención se refiere a la mezcla de aditivos que consiste en

a) al menos un compuesto (I), en el que uno de R₁ y R₂ representa independientemente del otro hidrógeno o un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en 2,4-dimetil-2-heptilo, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo y el otro representa un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en 2,4-dimetil-2-heptilo, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo; y

b) al menos un compuesto (II), en el que R₁ y R₂ representan independientemente entre sí hidrógeno o un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en terc-butilo, 2,4,4-trimetil-2-pentilo, 2,4-dimetil-2-heptilo, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo; y R₃ representa un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en terc-butilo, 2,4,4-trimetil-2-pentilo, 2,4-dimetil-2-heptilo, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo.

40 Las composiciones según la presente invención tienen una acción antioxidante excepcional, que puede demostrarse mediante métodos de prueba establecidos, tales como TAN (*Total acid number*, índice de acidez total, norma ASTM D 664 mediante un procedimiento de valoración potenciométrica), viscosidad (norma ASTM D 445, procedimiento para determinar la viscosidad cinemática, formación de lodo (determinado mediante la filtración del aceite sometido a prueba a través de papel secado previamente y pesado previamente) o corrosión de cobre (pérdida de peso de una probeta de cobre).

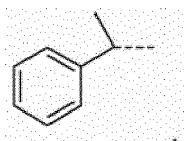
45 Los términos y las definiciones usados en el contexto de la descripción de la presente invención tienen preferiblemente los siguientes significados:

Componente A

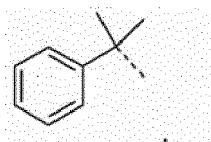
En un compuesto (I), uno de R₁ y R₂ representa independientemente del otro hidrógeno o un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en 2,4-dimetil-2-heptilo, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo y el otro representa un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en 2,4-dimetil-2-heptilo, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo.

- 5 En un compuesto (II), R₁ y R₂ representan independientemente entre sí hidrógeno o un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en terc-butilo, 2,4,4-trimetil-2-pentilo, 2,4-dimetil-2-heptilo, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo; y R₃ representa un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en terc-butilo, 2,4,4-trimetil-2-pentilo, 2,4-dimetil-2-heptilo, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo.

- 10 Se obtiene 1-feniletilo mediante la alquilación del resto fenilo o naftilo con estireno y corresponde a la siguiente fórmula parcial:



Se obtiene 2-fenil-2-propilo mediante la alquilación del resto fenilo o naftilo con α -metilestireno y corresponde a la siguiente fórmula parcial:



- 15 Se conocen o pueden obtenerse compuestos de fórmula (I), en los que R₁ y R₂ son tal como se definieron anteriormente, mediante métodos conocidos *per se*, por ejemplo, un procedimiento en el que se alquila N- α -naftil-N-fenilamina con tripropileno, estireno o α -metilestireno en presencia de catalizadores ácidos adecuados, tales como donadores de protones (denominados ácidos de Brønsted), compuestos aceptores de electrones (denominados ácidos de Lewis), resinas intercambiadoras de cationes, aluminosilicatos o silicatos estratificados (=laminares) que 20 se producen de manera natural o están modificados.

- 25 Algunos compuestos de fórmula (I) están disponibles comercialmente, tales como los productos disponibles con la marca comercial Irganox®L 06 (Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.). Se conocen o pueden obtenerse compuestos de fórmula (II), en el que R₁, R₂ y R₃ son tal como se definieron anteriormente, mediante métodos conocidos *per se*, por ejemplo un procedimiento tal como se especifica en la memoria descriptiva de la patente estadounidense 6.315.925. Según ese procedimiento, se alquila difenilamina con noneno o una mezcla de nonenos isoméricos en presencia de una arcilla ácida.

- La memoria descriptiva de la patente estadounidense 2 943 112 da a conocer la reacción de difenilamina con tripropileno en presencia de ácidos minerales y grandes cantidades de arcillas ácidas como catalizadores y la reacción posterior con alquenos adicionales, por ejemplo estireno o α -metilestireno.

- 30 El documento EP-A-149 422 da a conocer la reacción de difenilamina con diisobutileno en presencia de catalizadores ácidos.

Algunos compuestos de fórmula (I) están disponibles comercialmente, tales como los productos disponibles con la marca comercial Irganox®L 57 o 67 (Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.).

Componente B

- 35 Un aceite de base de viscosidad de lubricación susceptible de degradación oxidante, térmica o inducida por luz.

Una realización adicional de la invención se refiere a una composición, que contiene adicionalmente aditivos convencionales adecuados para proteger una composición de materia susceptible de degradación oxidante, térmica e inducida por luz.

- 40 Una realización adicional de la invención se refiere al procedimiento para estabilizar un fluido funcional que comprende añadir o aplicar al fluido funcional la composición definida anteriormente como estabilizador.

La composición de la invención puede comprender aditivos adecuados para polímeros, aditivos que se usan preferiblemente como agentes auxiliares de formulación para mejorar las propiedades físicas y químicas de los polímeros que contienen estos aditivos. Los agentes auxiliares pueden estar presentes en altas proporciones, por ejemplo, en cantidades de hasta el 70% en peso, preferiblemente desde el 1 hasta el 70% en peso, más

- 5 preferiblemente desde el 5 hasta el 60% en peso, con particular preferencia desde el 10 hasta el 50% en peso y con especial preferencia desde el 10 hasta el 40% en peso, basado en el peso de la composición. Tales agentes auxiliares se han dado a conocer en gran número y se exponen a modo de ejemplo en la siguiente lista de agentes auxiliares: antioxidantes seleccionados del grupo que consiste en monofenoles alquilados, alquilitometilfenoles, hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas, tocoferoles, tioldifenil éteres hidroxilados, alquiliden-bis-fenoles, 10 compuestos de O-, N- y S-bencilo, malonatos hidroxibencilados, compuestos de hidroxibencilo aromáticos, compuestos de triazina, bencilfosfanatos, acilaminofenoles, ésteres y amidas del ácido β -(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propiónico, ácido β -(3,6-di-t-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico o ácido β -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico, ácido ascórbico, antioxidantes amínicos, estabilizadores frente a la luz, fosfitos, fosfinas, fosfonitos, hidroxilaminas, nitronas, agentes tiosinérgicos, eliminadores de peróxido, estabilizadores de poliamida, 15 coestabilizadores básicos, agentes de nucleación, cargas y agentes de refuerzo, plastificantes, lubricantes, emulsionantes, pigmentos, aditivos reológicos, adyuvantes de nivelado, blanqueadores ópticos, agentes ignífugos, agentes antiestáticos, agentes de expansión, benzofuranonas e indolinonas.

El texto también describe el uso de la composición, preferiblemente en la concentración mencionada, como aditivos en aceites de motor, aceites para turbinas, aceites para engranajes, fluidos hidráulicos, fluidos para metalurgia o 20 grasas de lubricación.

El texto también describe un procedimiento para estabilizar fluidos funcionales sometidos a degradación oxidante, térmica y/o inducida por luz, que comprende añadir o aplicar a los fluidos funcionales la composición definida anteriormente como estabilizador.

25 El texto describe asimismo un procedimiento para la protección frente a la corrosión o degradación oxidante de metales, que están en contacto con fluidos funcionales, en el que los productos de la reacción de alquilación (I) y (II) definidos de manera adicional anteriormente se añaden al fluido funcional.

El término fluido funcional incluye fluidos acuosos, parcialmente acuosos y no acuosos, en particular aceites de base de viscosidad de lubricación, que pueden usarse para la preparación de grasas, fluidos para metalurgia, fluidos para engranajes y fluidos hidráulicos.

30 Las composiciones según la invención comprenden preferiblemente del 0,01 al 5,0% en peso, en particular del 0,02 al 1,0% en peso, de la mezcla que comprende los productos alquilados (I) y (II), basado en el peso del fluido funcional.

Ejemplos de fluidos funcionales parcialmente acuosos adecuados son fluidos hidráulicos basados en mezclas acuosas de sistemas de poliglicol/éter de poliglicol o glicol, sistemas de agua en aceite o aceite en agua y sistemas 35 de enfriamiento de motor basados en glicol acuoso.

Ejemplos de fluidos funcionales no acuosos son lubricantes, fluido hidráulico, fluido para metalurgia.

Se prefieren fluidos funcionales no acuosos, en particular aceites de base de viscosidad de lubricación, que pueden usarse para la preparación de grasas, fluidos para metalurgia, fluidos para engranajes y fluidos hidráulicos.

40 Las grasas, los fluidos para metalurgia, fluidos para engranajes y fluidos hidráulicos adecuados se basan, por ejemplo, en aceites minerales o sintéticos o mezclas de los mismos. Un experto en la técnica está familiarizado con los lubricantes y se describen en la bibliografía relevante, tal como, por ejemplo, en Chemistry and Technology of Lubricant; Mortier, R.M. y Orszulik, S.T (editores); 1992 Blackie and Son Ltd. para GB, VCH-Publishers N.Y. para EE.UU., ISBN 0-216-92921-0, véanse las páginas 208 y sig. y 269 y sig.; en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, cuarta edición 1969, J. Wiley & Sons, Nueva York, vol. 13, página 533 y sig. (fluidos hidráulicos);

45 Performance Testing of Hydraulic Fluid; R. Tourret y E.P. Wright, Hyden & Son Ltd. GB, a nombre de The Institute of Petroleum Londres, ISBN 0 85501 317 6; Ullmann's Encyclopedia of Ind. Them., quinta edición completamente revisada, Verlag Chemie, DE-Weinheim, VCH-Publishers para EE.UU., vol. A 15, página 423 y sig. (lubricantes), vol. A 13, página 165 y sig. (fluidos hidráulicos).

Se da a conocer además una composición de lubricante que comprende

50 A) la mezcla de compuestos (I) y (II) tal como se definieron anteriormente;

B) un aceite de base de viscosidad de lubricación.

Los lubricantes son en particular aceites y grasas, por ejemplo basados en aceite mineral o aceites vegetales y animales, grasas, sebo y cera o mezclas de los mismos. Aceites vegetales y animales, grasas, sebo y cera son, por ejemplo, aceite de palmiste, aceite de palma, aceite de oliva, aceite de colza, aceite de nabina, aceite de linaza, aceite de soja, aceite de algodón en rama, aceite de girasol, aceite de coco, aceite de maíz, aceite de ricino, aceite de nuez y mezclas de los mismos, aceites de pescado, y formas modificadas químicamente, por ejemplo epoxidadas o sulfoxidadas, o formas preparadas mediante ingeniería genética, por ejemplo aceite de soja preparado mediante ingeniería genética.

Los ejemplos de lubricantes sintéticos incluyen lubricantes basados en ésteres carboxílicos alifáticos o aromáticos, ésteres poliméricos, poli(óxidos de alquíleno), ésteres del ácido fosfórico, poli- α -olefinas, siliconas, benceno alquilado, naftalenos alquilados o el diéster de un ácido dibásico con un alcohol monohidroxilado, por ejemplo sebacato de dioctilo o adipato de dinonilo, de un triéster de trimetilolpropano con un ácido monobásico o con una mezcla de tales ácidos, por ejemplo tripelargonato de trimetilolpropano, tricaprilato de trimetilolpropano o mezclas de los mismos, de un tetraéster de pentaeritritol con un ácido monobásico o con una mezcla de tales ácidos, por ejemplo tetracaprilato de pentaeritritilo, o de un éster complejo de ácidos monobásicos y dibásicos con alcoholes hidroxilados, por ejemplo un éster complejo de trimetilolpropano con ácido caprílico y sebácico o de una mezcla de los mismos. Son particularmente adecuados además de los aceites minerales, por ejemplo, las poli- α -olefinas, lubricantes basados en éster, fosfatos, glicoles, poliglicoles y polialquilenglicoles y mezclas de los mismos con agua.

Dichos lubricantes o mezclas de los mismos también pueden mezclarse con un espesante orgánico o inorgánico (grasa de base). Pueden prepararse fluidos para metalurgia y fluidos hidráulicos basándose en las mismas sustancias descritas anteriormente para los lubricantes. Estos también son frecuentemente emulsiones de tales sustancias en agua u otros fluidos.

El texto da a conocer además un método de mejora de las propiedades de rendimiento de lubricantes, que comprende añadir al lubricante al menos un producto tal como se definió anteriormente. Las composiciones de lubricante, por ejemplo grasas, fluidos para engranajes, fluidos para metalurgia y fluidos hidráulicos, pueden contener adicionalmente aditivos adicionales, que se añaden para mejorar adicionalmente sus propiedades de rendimiento. Estos incluyen: otros antioxidantes, desactivadores de metales, agentes antiherumbre, agentes de mejora del índice de viscosidad, reductores del punto de fluidez, dispersantes, detergentes, aditivos de presión extrema y aditivos antidesgaste. Tales aditivos se añaden en cantidades habituales, cada uno en el intervalo de desde el 0,01 hasta el 10,0% en peso. A continuación se enumeran ejemplos de aditivos adicionales:

1. Antioxidantes fenólicos

1.1. Monofenoles 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, nonilfenoles lineales o nonilfenoles que están ramificados en la cadena lateral, por ejemplo 2,6-dinonil-4-metilfenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilundec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilheptadec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metil-tridec-1'-il)fenol y mezclas de los mismos

1.2. Alquiliometilfenoles: 2,4-dioctiltiometil-6-terc-butilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-metilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-ethylfenol, 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-octadecil-oxifenol, 2,6-di-terc-butil-hidroquinona, 2,5-di-terc-butil-4-hidroxianisol, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxianisol, estearato de 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo, adipato de bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo)

1.4. Tocoferoles: α -, β -, γ o δ -tocoferoles y mezclas de los mismos (vitamina E)

1.5. Tiodifenil éteres hidroxilados: 2,2'-tiobis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,7-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-secamilfenol), disulfuro de 4,4'-bis(2,6-dimetil-4-hidroxifenilo)

1.6. Alquildenbisfenoles: 2,2'-metilenbis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilenbis(6-terc-butil-4-etilfenol), 2,2'-metilenbis[4-metil-6-(α -metilciclohexil)fenol], 2,2'-metilenbis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilenbis(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metilenbis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilidenbis-(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilidenbis(6-terc-butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metilenbis[6-(α -metilbencil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilenbis[6-(α , α -dimetilbencil)-4-nonilfenol], 4,4'-metilenbis(2,6-di-terc-butilfenol), 4,4'-metilenbis(6-terc-butil-2-metilfenol), 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 2,6-bis(3-terc-butil-5-metil-2-hidroxibencil)-4-metilfenol, 1,1,3-tris(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-3-n-dodecilmercaptopbutano, bis[3,3-bis(3'-terc-butil-4-hidroxifenil)butirato] de etilenglicol, bis(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)diciclopentadieno, tereftalato de bis[2-(3'-terc-

butil)-2'-hidroxi-5'-metilbencil)-6-terc-butil-4-metilfenilo], 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-hidroxi-2-metilfenil)-4-n-dodecilmercaptopbutano, 1,1,5,5-tetrakis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)pentano

1.7. Compuestos de O-, N- y S-bencilo: 3,5,3',5'-tetra-terc-butil-4,4'-dihidroxibencil éter, 4-hidroxi-3,5-dimetilbencilmercaptoacetato de octadecilo, 4-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencilmercaptoacetato de tridecilo, tris(3,5-di-tercbutil)-4-hidroxibencil)amina, ditiotereftalato de bis(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencilo), sulfuro de bis(3,5-diterc-butil-4-hidroxibencilo), 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilmercaptoacetato de isooctilo

1.8. Malonatos hidroxibencilados: 2,2-bis(3,5-di-terc-butil-2-hidroxibencil)-malonato de dioctadecilo, 2-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilbencil)malonato de dioctadecilo, mercaptoetil-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)malonato de didodecilo, 2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)malonato de di-[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenilo]

1.9. Compuestos aromáticos de hidroxibencilo: 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetil-benceno, 1,4-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)fenol

1.10. Compuestos de triazina: 2,4-bisoctilmercapto-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-hidroxifenoxi)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenoxi)-1,2,3-triazina, isocianurato de 1,3,5-tris(3,5-diterc-butil-4-hidroxibencilo), isocianurato de 1,3,5-tris(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencilo), 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifeniletil)-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexahidro-1,3,5-triazina, isocianurato de 1,3,5-tris(3,5-diclohexil-4-hidroxibencilo)

1.11. Acilaminofenoles: 4-hidroxilaурanilida, 4-hidroxiestearanilida, N-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)carbamato de octilo

1.12. Ésteres del ácido beta-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes monohidroxilados y polihidroxilados, por ejemplo con metanol, etanol, n-octanol, isoctanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tioldietilenglicol, dietilenglicol, trietylenglicol, pentaeritritol, isocianurato de tris(hidroxietilo), N,N'-bis(hidroxietil)oxalamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabici[2.2.2]octano

1.13. Ésteres del ácido beta-(5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico (con alcoholes monohidroxilados y polihidroxilados), por ejemplo con metanol, etanol, n-octanol, isoctanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tioldietilenglicol, dietilenglicol, trietylenglicol, pentaeritritol, isocianurato de tris(hidroxietilo), N,N'-bis(hidroxietil)oxalamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabici[2.2.2]octano

1.14. Ésteres del ácido beta-(3,5-diclohexil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes monohidroxilados y polihidroxilados, por ejemplo los alcoholes expuestos en el punto 1.13.

1.15. Éster del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilacético con alcoholes monohidroxilados y polihidroxilados, por ejemplo los alcoholes expuestos en el punto 1.13.

35 1.16. Amidas del ácido beta-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico, por ejemplo N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hexametilendiamina, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)trimetilendiamina, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenilpropionil)hidrazina

1.17. Ácido ascórbico (vitamina C)

40 1.18. Antioxidantes de amina: N,N'-diisopropil-p-fenilendiamina, N,N-di-sec-butil-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-etyl-3-metilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-metil-heptil)-p-fenilendiamina, N,N'-diciclohexil-p-fenilendiamina, N,N'-difenil-p-fenilendiamina, N,N'-di-(naft-2-il)-p-fenilendiamina, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1,3-dimetil-butil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1-metilheptil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-ciclohexil-N'-fenil-p-fenilendiamina, 4-(p-toluenosulfonamido)difenilamina, N,N'-dimetil-N,N'-di-sec-butil-fenilendiamina, difenilamina, N-alildifenilamina, 4-isopropoxi-difenilamina, N-fenil-1-naftilamina, N-(4-terc-octilfenil)-1-naftilamina, N-fenil-2-naftilamina, difenilamina octilada, por ejemplo p,p'-di-terc-octildifenilamina, 4-n-butilaminofenol, 4-butirilaminofenol, 4-nonanoilamino-fenol, 4-dodecanoilaminofenol, 4-octadecanoilaminofenol, di-(4-metoxifénil)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, (otolil)biguanida, di-[4-(1',3'-dimetil-butil)fenil]amina, N-fenil-1-naftilamina terc-octilada, mezcla de terc-butil/terc-octildifenilaminas mono- y dialquiladas, mezcla de nonildifenilaminas mono- y dialquiladas, mezcla dodecildifenilaminas de mono- y dialquiladas, mezcla de isopropil/isohexildifenilaminas mono- y dialquiladas, mezclas de terc-butildifenilaminas mono- y dialquiladas, 2,3-dihidro-3,3-dimetil-4H-1,4-benzotiazina, fenotiazina,

mezcla de terc-butil-terc-octilfenotiazinas mono- y dialquiladas, mezcla de terc-octil o nonilfenotiazinas mono- y dialquiladas, N-alilfenotiazina, N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diaminobut-2-eno, N,N-bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-hexametilendiamina, sebacato de bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol

- 5 2. Antioxidantes adicionales: fosfitos alifáticos o aromáticos, ésteres del ácido tiodipropiónico o ácido tiodiacético o sales del ácido ditiocarbámico o ditiofosfórico, 2,2,12,12-tetrametil-5,9-dihidroxi-3,7,11-tritriatridecano y 2,2,15,15-tetrametil-5,12-dihidroxi-3,7,10,14-tetratiahexadecano

3. Desactivadores de metales adicionales, por ejemplo para cobre

- 10 3.1. Benzotriazoles y derivados de los mismos: 2-mercaptobenzotriazol, 2,5-dimercaptobenzotriazol, 4- o 5-alquilbenzotriazoles (por ejemplo tolutriazol) y derivados de los mismos, 4,5,6,7-tetrahidrobenzotriazol, 5,5'-metilenbisbenzotriazol; bases de Mannich de benzotriazol o tolutriazol, tales como 1-[di(2-ethylhexilaminometil)]tolutriazol y 1-[di(2-ethylhexilaminometil)]benzotriazol; alcoxialquilbenzotriazoles, tales como 1-(noniloximetil)benzotriazol, 1-(1-butoxietil)benzotriazol y 1-(1-ciclohexiloxibutil)tolutriazol

- 15 3.2. 1,2,4-Triazoles y derivados de los mismos: 3-alquilo (o aril)-1,2,4-triazoles, bases de Mannich de 1,2,4-triazoles, tales como 1-[di(2-ethylhexil)aminometil]-1,2,4-triazol; alcoxialquil-1,2,4-triazoles, tales como 1-(1-butoxietil)-1,2,4-triazol; 3-amino-1,2,4-triazoles acilados

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

3.4. Compuestos heterocíclicos que contienen azufre: 2-mercaptobenzotiazol, 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol, 2,5-dimercaptobenzotiadiazol y derivados de los mismos, 3,5-bis[di-(2-ethylhexil)aminometil]-1,3,4-tiadiazolin-2-ona

- 20 3.5. Aminocompuestos: salicilidenpropilendiamina, salicilaminoguanidina y sales de las mismas

4. Inhibidores de la corrosión

- 25 4.1. Ácidos orgánicos, sus ésteres, sales de metal, sales de amina y anhídridos: por ejemplo ácidos alquil- y alquenilsuccínicos y ésteres parciales de los mismos con alcoholes, dioles o ácidos hidroxicarboxílicos, amidas parciales de ácidos alquil- y alquenilsuccínicos, ácido 4-nonilfenoxiacético, ácidos alcoxí- y alcoxietoxicarboxílicos, tales como ácido dodeciloxiacético, ácido dodeciloxy(etoxi)acético y sales de amina de los mismos, y además N-oleoilsarcosina, monooleato de sorbitano, naftenato de plomo, anhídridos alquenilsuccínicos, por ejemplo anhídrido dodecenilsuccínico, 2-(2-carboxietil)-1-dodecyl-3-metilglicerol y sales de los mismos, en particular sales de sodio y sales de trietanolamina

4.2. Compuestos que contienen nitrógeno:

- 30 4.2.1. Aminas terciarias alifáticas y cicloalifáticas y sales de amina de ácidos orgánicos e inorgánicos, por ejemplo carboxilatos de alquilamonio liposolubles, y además 1-[N,N-bis-(2-hidroxietil)amino]-3-(4-nonilfenoxi)propan-2-ol

4.2.2. Compuestos heterocíclicos, por ejemplo imidazolinas y oxazolinas sustituidas, por ejemplo 2-heptadecenil-1-(2-hidroxietil)imidazolina

- 35 5. Compuestos que contienen azufre: dinonilnaftalenosulfonatos de bario, sulfonatos de calcio del petróleo, ácidos carboxílicos alifáticos sustituidos con alquilitio, ésteres de ácidos 2-sulfocarboxílicos alifáticos y sales de los mismos

6. Agentes de mejora del índice de viscosidad: poliacrilatos, polimetacrilatos, copolímeros de vinilpirrolidona/metacrilato, polivinilpirrolidionas, polibutenos, copolímeros de olefina, copolímeros de estireno/acrilato, poliéteres

- 40 7. Reductores del punto de fluidez: poli(met)acrilatos, copolímeros de etileno-vinilo acetato, alquil-poliestirenos, copolímeros de fumarato, derivados de naftaleno alquilados

8. Dispersantes/surfactantes: polibutenilsuccinamidas o polibutenilsuccinimidas, derivados de ácido polibutenilfosfónico, sulfonatos y fenolatos básicos de magnesio, calcio y bario

- 45 9. Aditivos de presión extrema y antidesgaste: compuestos que contienen azufre y halógeno, por ejemplo parafinas cloradas, olefinas sulfonadas o aceites vegetales (aceite de soja, aceite de nabina), di- o trisulfuros de alquilo o arilo, benzotriazoles o derivados de los mismos, tales como bis(2-ethylhexil)aminometil-tolutriazoles, ditiocarbamatos, tales como ditiocarbamato de metilenbisdibutilo, derivados de 2-mercaptobenzotiazol, tales como 1-[N,N-bis(2-ethylhexil)-

aminometil]-2-mercaptop-1H-1,3-benzotiazol, derivados de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol, tales como 2,5-bis(terc-nonilditio)-1,3,4-tiadiazol

10. Sustancias para reducir el coeficiente de fricción: aceite de manteca de cerdo, ácido oleico, sebo, aceite de nabina y aminas, grasas sulfuradas. Se exponen ejemplos adicionales en el documento EP-A-0 565 487

5 11. Aditivos especiales para su uso en fluidos hidráulicos y de procesamiento de metales de tipo agua/aceite:

11.1. Emulsionantes: sulfonatos de petróleo, aminas, tales como aminas grasas polioxetiladas, sustancias tensioactivas no iónicas

11.2. Tampones: alcanolaminas

11.3. Biocidas: triazinas, tiazolinonas, trisnitrometano, morfolina, piridintiol de sodio

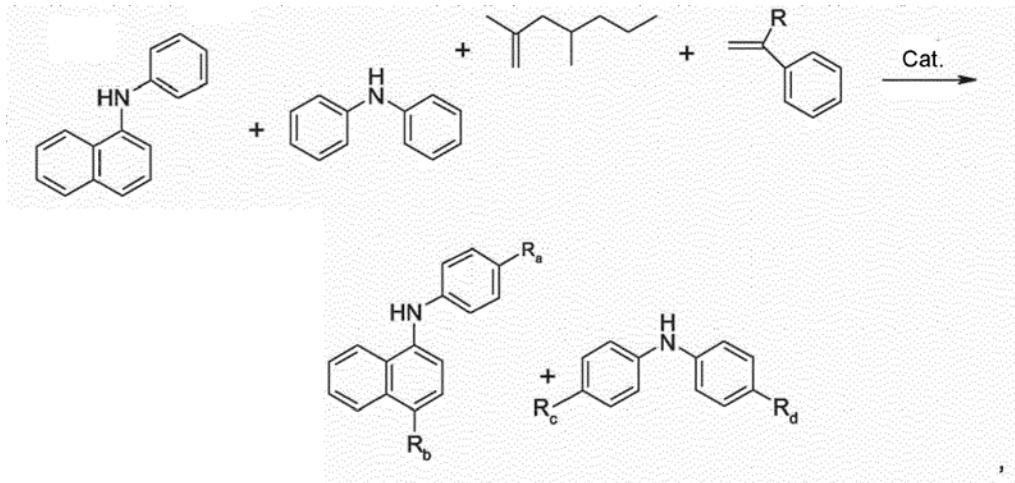
10 11.4. Agentes de mejora de la velocidad de procesamiento: sulfonatos de calcio y sulfonatos de bario.

Dichos componentes pueden añadirse a la composición de lubricante de manera conocida *per se*. También es posible preparar un concentrado o un denominado paquete de aditivos, que pueden diluirse hasta las concentraciones de uso para el lubricante correspondiente según los requisitos técnicos.

15 Según una realización adicional, la invención también se refiere al producto que puede obtenerse mediante la alquilación de una mezcla de N- α -naftil-N-fenilamina (PANA) y difenilamina con noneno o una mezcla de nonenos isoméricos en presencia de α -metilestireno y un catalizador ácido.

20 Según una realización adicional, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar la composición definida anteriormente, que comprende alquilar N- α -naftil-N-fenilamina (PANA) o una mezcla de PANA y difenilamina con noneno o una mezcla de nonenos isoméricos en presencia de estireno o α -metilestireno y un catalizador ácido y añadir a la mezcla de reacción un compuesto (II) en el que R₁ y R₂ representan independientemente entre sí hidrógeno o un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en terc-butilo y 2,4,4-trimetil-2-pentilo y R₃ representa 2,4,4-trimetil-2-pentilo.

Se ilustran realizaciones específicas de ese procedimiento mediante el siguiente esquema de reacción:



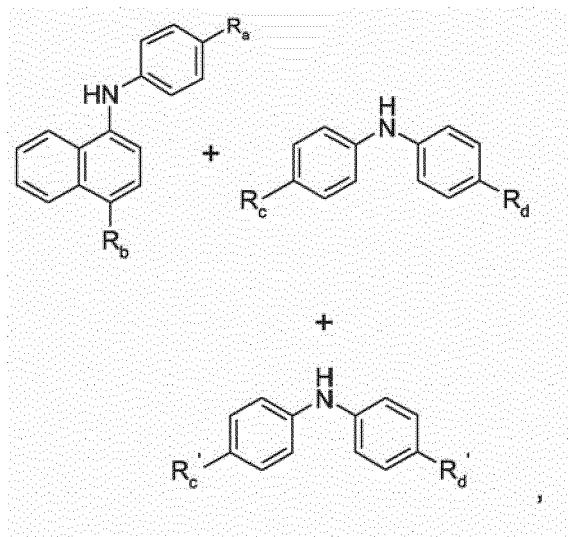
25 en el que

R representa hidrógeno (estireno) o metilo (α -metilestireno);

uno de R_a y R_b representa hidrógeno o un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en 2,4,4-trimetil-2-pentilo, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo y el otro representa un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en 2,4-dimetil-2-heptilo, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo; y

30 uno de R_c y R_d representa hidrógeno o un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en 2,4-dimetil-2-heptilo, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo y el otro representa un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en 2,4,-dimetil-2-heptilo, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo.

Al añadir a estas composiciones el compuesto (II) se obtienen las siguientes composiciones:

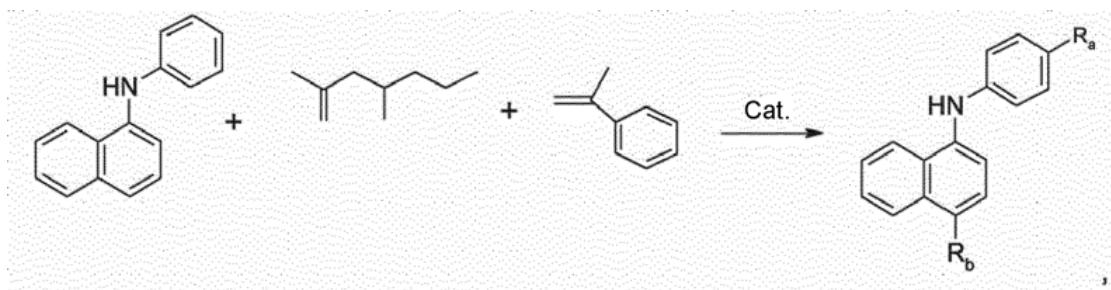


en las que R_a , R_b , R_c o R_d son tal como se definieron anteriormente, y

5 uno de R_c y R_d representa hidrógeno o un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en terc-butilo y 2,4,4-trimetil-pentilo, el otro representa 2,4,4-trimetil-2-pentilo.

Según una realización preferida, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar la composición definida anteriormente, que comprende alquilar N- α -naftil-N-fenilamina (PANA) con noneno o una mezcla de nonenos isoméricos en presencia de α -metilestireno y un catalizador ácido y añadir a la mezcla de reacción un compuesto (II) o una mezcla del compuesto (II), en el que R_1 y R_2 representan independientemente entre sí hidrógeno o un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en terc-butilo, 2,4,4-trimetil-2-pentilo y 2,4,-dimetil-2-heptilo y R_3 representa un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en terc-butilo, 2,4,4-trimetil-2-pentilo y 2,4,-dimetil-2-heptilonilo.

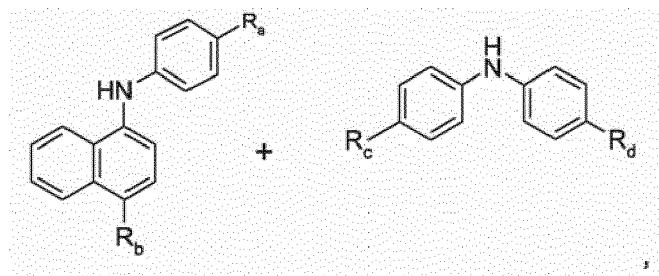
Se ilustran realizaciones específicas de ese procedimiento mediante el siguiente esquema de reacción:



15 en el que

uno de R_a y R_b representa hidrógeno o un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en 2,4-dimetil-2-heptilo y 2-fenil-2-propilo y el otro representa un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en 2,4,-dimetil-2-heptilo y 2-fenil-2-propilo.

Al añadir a esta composición el compuesto (II) se obtienen las siguientes composiciones:



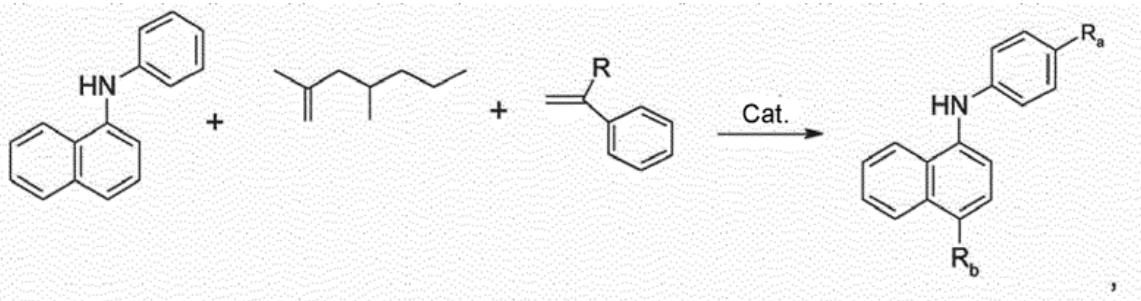
en las que

R_a y R_b son tal como se definieron anteriormente; y

- 5 uno de R_c y R_d representa hidrógeno o un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en 2,4,4-trimetil-2-pentilo y 2,4-dimetil-2-heptilo terc-butilo, 2,4,-trimetil-2-pentilo y 2,4-dimetil-2-heptilo y el otro representa un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en 2,4,-trimetil-2-pentilo y 2,4-dimetil-2-heptilo

- 10 El texto da a conocer además un procedimiento para la preparación de una mezcla que comprende al menos un compuesto (I), en el que uno de R₁ y R₂ representa independientemente del otro hidrógeno o un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en nonilo ramificado, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo y el otro representa un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en nonilo ramificado, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo, que comprende alquilar N- α -naftil-N-fenilamina (PANA) con noneno o una mezcla de nonenos isoméricos en presencia de estireno o α -metilestireno y un catalizador ácido.

Se ilustran realizaciones específicas de ese procedimiento mediante el siguiente esquema de reacción:



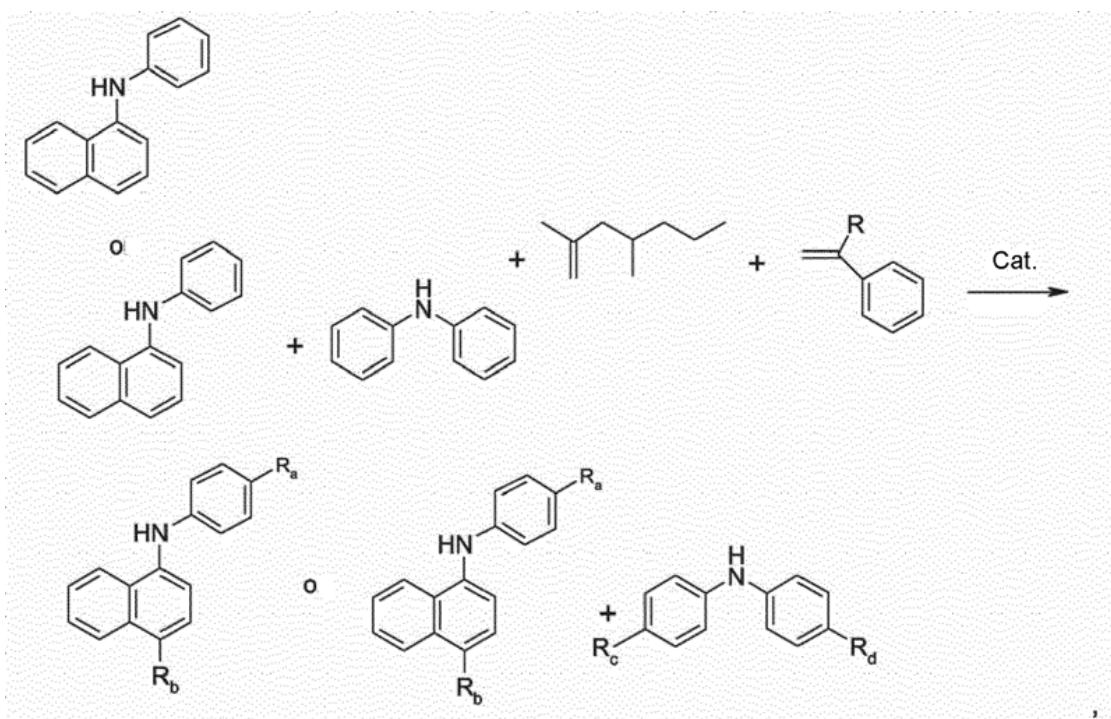
- 15 en el que

R representa hidrógeno (estireno) o metilo (α -metilestireno);

uno de R_a y R_b representa hidrógeno o un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en nonilo ramificado, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo y el otro representa un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en nonilo ramificado, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo.

- 20 El texto da a conocer además un procedimiento para la preparación de una mezcla que comprende al menos un compuesto (I), en el que uno de R₁ y R₂ representa independientemente del otro hidrógeno o un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en nonilo ramificado, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo y el otro representa un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en nonilo ramificado, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo; y al menos un compuesto (II), en el que R₁ y R₂ representan independientemente entre sí hidrógeno o un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en nonilo ramificado, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo; y R₃ representa un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en nonilo ramificado, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo, que comprende alquilar N- α -naftil-N-fenilamina (PANA) o una mezcla de N- α -naftil-N-fenilamina (PANA) y difenilamina con noneno o una mezcla de nonenos isoméricos en presencia de estireno o α -metilestireno y un catalizador ácido.

- 30 Se ilustran realizaciones específicas de ese procedimiento mediante el siguiente esquema de reacción:



en el que

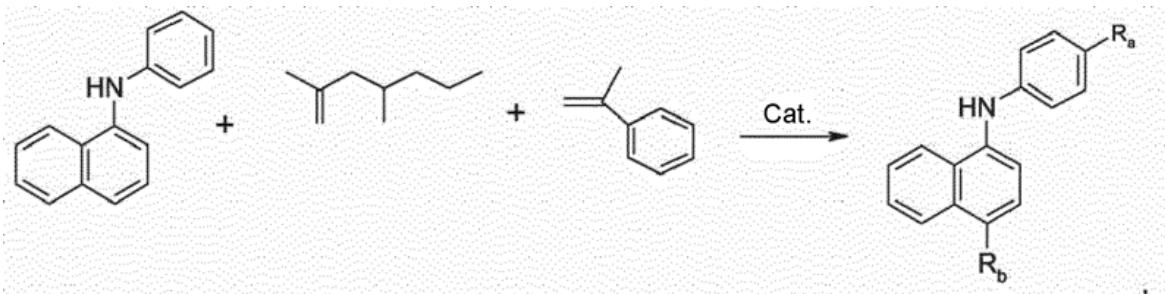
R representa hidrógeno (estireno) o metilo (α -metilestireno);

uno de R_a y R_b representa hidrógeno o un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en nonilo ramificado, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo y el otro representa un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en nonilo ramificado, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo; y

uno de R_c y R_d representa hidrógeno o un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en nonilo ramificado, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo y el otro representa un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en nonilo ramificado, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo.

El texto da a conocer además un procedimiento para la preparación de una mezcla que comprende al menos un compuesto (I), en el que uno de R_1 y R_2 representa independientemente del otro hidrógeno o un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en nonilo ramificado y 2-fenil-2-propilo y el otro representa un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en nonilo ramificado y 2-fenil-2-propilo, que comprende alquilar N- α -naftil-N-fenilamina (PANA) con noneno o una mezcla de nonenos isoméricos en presencia de α -metilestireno y un catalizador ácido.

Se ilustran realizaciones específicas de ese procedimiento mediante el siguiente esquema de reacción:



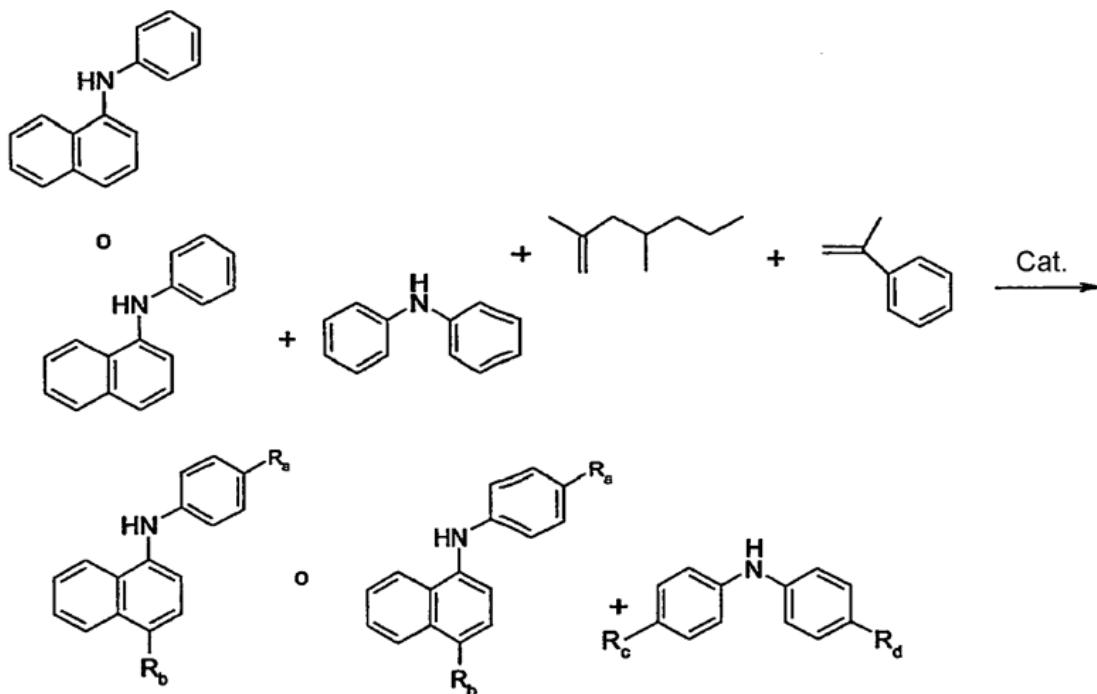
en el que

uno de R_a y R_b representa hidrógeno o un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en nonilo ramificado y 2-fenil-2-propilo y el otro representa un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en nonilo ramificado y 2-fenil-

2-propilo.

- El texto también da a conocer un procedimiento para la preparación de una mezcla que comprende al menos un compuesto (I), en el que uno de R₁ y R₂ representa independientemente del otro hidrógeno o un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en nonilo ramificado y 2-fenil-2-propilo y el otro representa un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en nonilo ramificado y 2-fenil-2-propilo; y al menos un compuesto (II), en el que R₁ y R₂ representan independientemente entre sí hidrógeno o un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en nonilo ramificado y 2-fenil-2-propilo; y R₃ representa un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en nonilo ramificado y 2-fenil-2-propilo, que comprende alquilar N- α -naftil-N-fenilamina (PANA) o difenilamina con noneno o una mezcla de nonenos isoméricos en presencia de α -metilestireno y un catalizador ácido.

Se ilustran realizaciones específicas de ese procedimiento mediante el siguiente esquema de reacción:



en el que

- uno de R_a y R_b representa hidrógeno o un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en nonilo ramificado y 2-fenil-2-propilo y el otro representa un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en nonilo ramificado, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo; y
- uno de R_c y R_d representa hidrógeno o un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en nonilo ramificado y 2-fenil-2-propilo y el otro representa un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en nonilo ramificado y 2-fenil-2-propilo.
- Catalizadores ácidos adecuados en las variantes de procedimiento mencionadas anteriormente son donadores de protones (denominados ácidos de Brønsted), compuestos aceptores de electrones (denominados ácidos de Lewis), resinas intercambiadoras de cationes, aluminosilicatos o silicatos estratificados que se producen de manera natural o están modificados.
- Donadores de protones (denominados ácidos de Brønsted) adecuados son, por ejemplo, ácidos inorgánicos u orgánicos formadores de sal, por ejemplo ácidos minerales tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico, ácidos carboxílicos, por ejemplo ácido acético, o ácidos sulfónicos, por ejemplo ácido metanosulfónico, ácido bencenosulfónico o ácido p-toluenosulfónico.
- Compuestos aceptores de electrones (denominados ácidos de Lewis) adecuados son, por ejemplo, tetracloruro de estaño, cloruro de zinc, cloruro de aluminio o eterato de trifluoruro de boro. Son particularmente adecuados el tetracloruro de estaño y el cloruro de aluminio.

- Resinas intercambiadoras de cationes adecuadas son, por ejemplo, copolímeros de estireno-divinilbenceno que contienen grupos sulfoácido como función intercambiadora de iones, por ejemplo los productos conocidos Amberlite® y Amberlyst®, de Rohm y Haas, por ejemplo AMBERLITE 200, o Dowex® 50, de Dow Chemicals, resinas intercambiadoras de iones perfluoradas, por ejemplo Nafion® H, de DuPont, u otras resinas intercambiadoras de iones superácidas, por ejemplo las descritas por T. Yamaguchi en Applied Catalysis 61, 1-25(1990), o M. Hino *et al.* en J. Chem. Soc. Chemical Comm. 1980, 851-852.
- Aluminosilicatos adecuados son, por ejemplo, silicatos de aluminio amorfos que contienen aproximadamente el 10-30% de óxido de aluminio y aproximadamente el 70-90% de dióxido de silicio y que se usan en petroquímica, por ejemplo silicato de aluminio HAHPV® de Ketjen (Akzo), o silicatos de aluminio cristalinos, por ejemplo denominadas zeolitas, que se usan como intercambiadores de cationes inorgánicos, como los denominados tamices moleculares o en petroquímica como los denominados catalizadores de craqueo, por ejemplo faujasitas, por ejemplo zeolita X, por ejemplo 13X (Union Carbide) o SZ-9 (Grace), zeolita Y, por ejemplo LZ-82 (Union Carbide), zeolita Y ultraestable, por ejemplo Octacat (Grace), mordenitas, por ejemplo Zeolon 900H® (Norton), o zeolita beta, por ejemplo H-BEA (Südchemie) o zeolita ZSM-12® (Mobil Oil).
- Los silicatos estratificados que se producen de manera natural adecuados se denominan también arcillas o tierras ácidas y son, por ejemplo, montmorillonitas que se activan por ejemplo con ácidos minerales, tales como ácido sulfúrico y/o ácido clorhídrico, y que tienen preferiblemente un contenido en humedad de menos del 10%, preferiblemente de menos del 5%, por ejemplo denominadas tierras o arcillas del tipo de Fuller, por ejemplo los tipos disponibles comercialmente con el nombre Fulcat® (Rockwood Additives), por ejemplo los tipos Fulcat 22 B, 220, 230 y 240 (arcillas activadas con ácido sulfúrico), Fulmont® (Rockwood Additives), por ejemplo los tipos XMP-4, XMP-3, o arcillas ácidas de los tipos K5, K10, K20 y K30 (activadas con ácido clorhídrico), KS y KSF (activadas con ácido sulfúrico) o KSF0 (activadas con ácido clorhídrico y ácido sulfúrico), de Südchemie, y también arcillas basadas en bentonita, por ejemplo productos de los tipos Fittrol® o Retrol®, por ejemplo F-13, F-20 etc. (Engelhard Corp.).
- Una realización particularmente preferida del procedimiento es la que comprende usar Fulcat® 22 B, una montmorillonita activada con ácido que contiene el 4% de humedad libre y que tiene un índice de acidez de 20 mg de KOH/g.
- Los silicatos estratificados modificados también se denominan arcillas con pilares y se derivan de los silicatos estratificados que se producen de manera natural descritos anteriormente, que contienen entre las capas de silicato óxidos de, por ejemplo, zirconio, hierro, zinc, níquel, cromo, cobalto o magnesio, o elementos de las tierras raras. Se han descrito silicatos estratificados modificados, entre otros, por J. Clark *et al.* en J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1989, 1353-1354. Son silicatos estratificados modificados particularmente preferidos, por ejemplo, los productos Envirocat® EPZ-10, EPZG o EPIC producidos por Contract Chemicals.
- El catalizador ácido puede añadirse, por ejemplo, en una cantidad del 1-50, preferiblemente del 5-25, de manera sumamente preferida del 5-20, por ciento en peso con respecto a las cantidades en peso de los reactantes de amina empleados o, en el caso de que se use un denominado ácido de Brønsted o ácido de Lewis, en una cantidad del 0,002 al 10% molar, preferiblemente del 0,1 al 5,0% molar con respecto a las cantidades en peso de los reactantes de amina.
- La reacción en ambas etapas de reacción puede llevarse a cabo con o, preferiblemente, sin disolvente o diluyente. Si se usa un disolvente, debe ser inerte en las condiciones de reacción dadas y debe tener una alta temperatura de ebullición de manera adecuada. Disolventes adecuados son, por ejemplo, opcionalmente hidrocarburos halogenados, disolventes apróticos polares, amidas y alcoholes líquidos. Han de mencionarse como ejemplos: fracciones de éter de petróleo, preferiblemente las de mayor punto de ebullición, tolueno, mesitileno, diclorobenceno, tetrahidrofurano (THF), dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida, (DMA), triamida del ácido hexametilfosfórico (HMPTA), glimas y diglimas, dimetilsulfóxido (DMSO), tetrametilurea (TMU), alcoholes superiores, tales como butanol o etilenglicol.
- Se da preferencia a productos en los que el exceso molar de alquenos por cantidades molares de reactantes de amina aromáticos usados en el procedimiento es de aproximadamente 1 a 10, preferiblemente de aproximadamente 1,5 a 5 y de manera sumamente preferida de 2-3. Con un exceso molar de alquenos, puede obtenerse un producto con menos del 1% de difenilamina y el 1% de fenil- α -naftilamina. Los productos que contienen menos del 1% de DPA y PANA son de baja toxicidad y, por tanto, no requieren etiquetado.
- Según una realización preferida del procedimiento, el intervalo de la cantidad en exceso de noneno combinado con o bien α -metil-estireno o bien estireno es de 1 a 5, preferiblemente de 1 a 3, especialmente de 1,5-2 mol. La adición de una cantidad adicional de 0,5 moles de estireno o α -metil-estireno reduce el contenido en difenilamina en el producto por debajo del 1%. Los productos que contienen menos del 1% de DPA son de toxicidad muy baja y, por tanto, no requieren etiquetado.

Los productos del procedimiento se obtienen cuando se lleva a cabo la primera etapa de alquilación, la alquilación con alquenos alifáticos, por ejemplo, en un intervalo de temperatura de desde 120° hasta 250°C, especialmente a una temperatura de desde 150° hasta 220°C. La temperatura de reacción en la segunda etapa de reacción, la alquilación con estirenos, es de desde aproximadamente 60° hasta 250°C, preferiblemente desde 110° hasta 200°C, especialmente desde 110° hasta 140°C.

El procedimiento puede llevarse a cabo introduciendo los materiales de partida y las arcillas ácidas, como catalizador, en un recipiente de reacción adecuado y calentando hasta las temperaturas especificadas. En una variante de procedimiento alternativa, el tripropileno y los alquenos adicionales (α -metil-estireno o estireno) pueden añadirse a la mezcla de reacción más tarde. El tiempo de alimentación del tripropileno es preferiblemente de 0,5-10 h y particularmente de 1-3 h. La reacción se lleva a cabo preferiblemente sin la adición de disolventes orgánicos. El tiempo de reacción puede ascender a varias horas, especialmente en una primera etapa desde 5 hasta 10 h y en una segunda etapa desde 2-5 h, antes de que se alcance un contenido en difenilamina y un contenido en fenil- α -naftilamina menores al 1%. Esto puede determinarse mediante la toma de muestras y métodos analíticos. La reacción se lleva a cabo preferiblemente a presión ambiental. Es posible la reacción a presiones elevadas, por ejemplo en un autoclave a una presión de desde 1 hasta 10 bares de presión absoluta.

Las arcillas ácidas usadas en el procedimiento pueden retirarse de la mezcla de reacción mediante filtración, centrifugación o decantación, y son reutilizables. En la práctica, se usan en una cantidad de desde el 5,0 hasta el 20,0% en peso, especialmente desde el 5,0 hasta el 10,0% en peso con respecto a la cantidad total de los reactantes de amina. Si se desea, se purifica la mezcla de manera habitual, por ejemplo mediante destilación.

El producto obtenido mediante la alquilación con dos alquenos diferentes tiene características de viscosidad favorables. Por ejemplo, en un viscosímetro Ubbelohde, se miden viscosidades cinemáticas bajas de 300-400 mm²/s a 40°C (método de la norma ASTM D 445-94, micro-Ubbelohde 2,0 - 3,0 ml, factor de Ubbelohde de aproximadamente 5) para mezclas de difenilaminas alquiladas. Ese valor es menor que en el caso de los productos producidos mediante alquilación con noneno únicamente, por ejemplo productos que pueden obtenerse según el método dado a conocer en la memoria descriptiva de la patente estadounidense 6.315.925, tal como el producto de reacción de 1 mol de DPA con 4 moles de noneno, que tiene viscosidades de 450-500 mm²/s, o b) el producto de reacción que puede obtenerse según la memoria descriptiva de la patente francesa 1 508 785, mediante reacción de DPA con noneno con AlCl₃, que tiene viscosidades >550 mm²/s. Además, los productos alquilados con cloruro de aluminio como catalizador tienen una coloración intensa (número de Gardner de 9-10), en comparación con los productos alquilados con arcillas ácidas con números de Gardner típicos de 2-3.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención y sus antecedentes técnicos:

Abreviaturas: rpm: rotaciones por minuto; min: minuto(s); h: hora(s); RT: tiempo de retención, CG cromatograma de gases;

Los porcentajes de área en CG no suman exactamente el 100%. No se especifican los componentes desconocidos.

35 1 Reacción de difenilamina con tripropileno y α -metilestireno

1.1 Se lleva a cabo la reacción en un recipiente de reacción de vidrio de 300 ml equipado con

- Doble camisa de carcasa llena de fluido de transferencia de calor (aceite que puede calentarse a alta temperatura)
- Refrigerante de reflujo equipado con separador de agua, que se llena con tripropileno antes de la puesta en marcha
- Unidad de alimentación para reactantes de tripropileno y α -metil-estireno
- Agitador de hélice
- Indicador de temperatura
- Dispositivo de toma de muestras.

45 Se carga el recipiente de reacción con 260 g de difenilamina (Duslo), que se funde a una temperatura de recipiente de 80°C. Se añaden 26,0 g de FULCAT 22B (Rockwood Additives) con agitación. Se sella el recipiente de reacción, se evaca hasta 20 mbar y se purga con nitrógeno para condiciones inertes. Se fija la velocidad del agitador a 500 rpm y se calienta el recipiente de reacción hasta 220°C en el plazo de 1 h. A esta temperatura, se alimentan

291,0 g de tripropileno (Exxon Europe) al recipiente de reacción durante 2 h. Comienza la ebullición de la mezcla de reacción tras 5-10 min desde el inicio de la alimentación de tripropileno. Se separa por destilación el agua adsorbida sobre el catalizador como un azeótropo con tripropileno y se retira en un separador de agua. Debido a la adición constante de tripropileno, se reduce el punto de ebullición de la masa de reacción al final de la alimentación gradualmente desde 220°C hasta 160-165°C. Se mantiene la mezcla de reacción en ebullición durante el tiempo de alimentación completo ajustando la temperatura de camisa 20°C mayor que la temperatura de la mezcla de reacción. Agitando durante de 2 a 4 h adicionales a 160-165°C se reduce el contenido en difenilamina en la masa de reacción por debajo del 10% con respecto al contenido en amina en la masa de reacción. Se enfriá la mezcla de reacción hasta 130°C en el plazo de 0,5 h. Se añaden 91 g de α -metil-estireno (Merck) a 130°C en el plazo de 1 h. Durante el transcurso de la reacción, la temperatura de la mezcla de reacción aumenta hasta 133-134°C. Se obtiene un contenido final de <1% de difenilamina con respecto al contenido en amina en la masa de reacción durante un tiempo de reacción adicional de 2 h. Se permite que sedimente el catalizador en el reactor durante 1 h sin agitación. Se retira la mezcla de reacción de la parte superior del reactor mediante un tubo de vidrio. Se filtra la mezcla de reacción a través de un filtro con un diámetro de poro de aproximadamente 1-3 μ . Se transfiere el filtrado a un recipiente de destilación sin columna. Se separan por destilación los materiales de partida tripropileno y α -metil-estireno no convertidos mediante destilación a vacío a una temperatura máxima de la parte inferior de 260°C y un vacío mínimo de 10 mbar. Se enfriá el recipiente de destilación hasta 80°C y se descarga con nitrógeno hasta que se alcanza la presión atmosférica. Se obtienen aproximadamente 500 g de un líquido de color amarillo y viscoso. A continuación se facilita la composición del producto final tal como se determina mediante cromatografía de gases en columna capilar.

1.2 Resultados analíticos

1.2.1 Cromatografía de gases en columna capilar

Cromatógrafo de gases	Hewlett Packard HP 6890
Método de inyección	Inyección directa "sobre columna"
Volumen de inyección	1,0 μ l
Columna	Sílice fundida, longitud de 15 m, diámetro de 0,32 mm (J&W)
Fase estacionaria	Aceite de silicio (5% de fenil-metil-polisiloxano DB-5, capa de película de 0,25 μ)
Detector	FID (remítase al límite de detección)
Tiempo de integración	3,0 - 33,0 min
Gas portador	He (1,6 ml/min)
Gases auxiliares	H ₂ (30 ml/min), aire (400 ml/min)
Temperaturas	
Inyector	0,5 min a 100°C, 100°C/min hasta 320°C, 30 min a 320°C;
Horno	1,0 min a 100°C, 10°C/min hasta 320°C, 10 min a 320°C;
Detector	340°C
Método de evaluación	Mediante porcentaje de área sin factores de corrección
Límite de detección	0,05% de área

TABLA

Componente	Estructura propuesta	Masa molar	RT	% de área de componente en CG
Difenilamina		169,23	8,2	0,81/0,81%
4-Nonildifenilamina	Isómero	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	Isómero	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%

1.2.2 El contenido en nitrógeno determinado con el método DUMAS es del 3,9%.

1.2.3 El nitrógeno básico determinado mediante valoración con ácido perclórico es del 3,75%.

1.2.4 La viscosidad cinemática según el método de Ubbelohde a 40°C es de 430 mm²/s

2 Reacción de N- α -naftil-N-fenilamina (PANA) con α -metilestireno en exceso

5 2.1 Se carga un recipiente de reacción de vidrio de 1000 ml equipado con

- Camisa con calentamiento con aceite a alta temperatura
- Refrigerante de reflujo con separador de agua que se llena con α -metilestireno antes de la puesta en marcha
- Unidad de alimentación para α -metilestireno
- Agitador de hélice y dispositivo de toma de muestras

10 • Indicador de temperatura

- Suministro de vacío y atmósfera de gas inerte con nitrógeno

con 403 g de PANA (Merck) y 40,3 g de FULCAT 22B (Rockwood Additives). Se cierra el recipiente de reacción y se evaca hasta 20 mbar y se purga con nitrógeno. Se fija la temperatura circundante a 130°C y se forma la masa fundida de PANA a aproximadamente 80°C. Se fija la velocidad del agitador a 500 rpm y se calienta la masa de reacción hasta 130°C en el plazo de 0,5 h. Se retira el agua sobre el catalizador por encima de 100°C al separador de agua. Tras alcanzarse 130°C, se añaden 477,8 g de α -metilestireno correspondientes a 2,2 moles de α -metilestireno por mol de PANA durante 3 h. Debido al calor de reacción, la temperatura interna aumenta hasta aproximadamente 135°C. Tras añadir la alimentación, se mantiene la masa de reacción a una temperatura interna de 130-135°C durante otras 3 h. Se enfriá la masa de reacción hasta 110°C y se filtra para retirar el catalizador. Se

15 separa por filtración el α -metilestireno restante a la temperatura máxima de la parte inferior de 255°C a una presión de 20 mbar. Se forman 660 g de producto con la siguiente composición determinada mediante el análisis de CG.

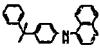
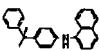
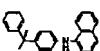
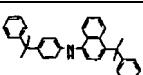
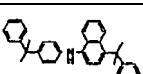
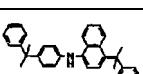
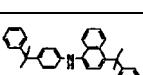
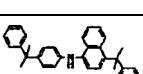
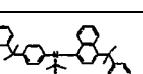
2.2 Resultados analíticos

2.2.1 Cromatografía de gases en columna capilar

Cromatógrafo de gases	Hewlett Packard HP 6890
Método de inyección	Inyección directa "sobre columna"
Volumen de inyección	1,0 μ l
Columna	Sílice fundida, longitud: 15 m, diámetro de 0,32 mm (J&W)
Fase estacionaria	Aceite de silicio (5% de fenil-metil-polisiloxano DB-5, capa de película de 0,25 μ
Detector	FID (para la sensibilidad remítase al límite de detección)
Tiempo de integración	3,0 - 36,0 min
Gas portador	He: 1,6 ml/min
Gases auxiliares	H ₂ : 30 ml/min, aire: 400 ml/min
Temperaturas	
Inyector	0,5 min a 100°C, 100°C/min hasta 350°C, 30 min a 350°C;
Horno	1,0 min a 100°C, 10°C/min hasta 350°C, 10 min a 350°C
Detector	370°C
Duración del ciclo	36 min
Preparación de muestras	95-115 mg de muestra en 20 ml de tolueno

TABLA

Componente	Estructuras propuestas por CG/EM	Masa molar	RT	% de área de componente en CG
Dímero de α -metilestireno	Isómero	236,36	9,0	3,51/3,51%
Dímero de α -metilestireno	Isómero	236,36	10,2	1,42/1,42%
Fenil- α -naftilamina		219,29	13,7	0,83/0,83%

Componente	Estructuras propuestas por CG/EM	Masa molar	RT	% de área de componente en CG
Mono- α -metilestiril-fenil- α -naftilamina		337,47	19,1	0,17/0,17%
Mono- α -metilestiril-fenil- α -naftilamina		337,47	20,5	0,23/0,23%
Mono- α -metilestiril-fenil- α -naftilamina		337,47	21,7	70,12/70,10%
Di- α -metilestiril-fenil- α -naftilamina		455,65	24,4	0,27/0,27%
Di- α -metilestiril-fenil- α -naftilamina		455,65	24,7	0,74/0,74%
Di- α -metilestiril-fenil- α -naftilamina		455,65	26,0	0,42/0,42%
Di- α -metilestiril-fenil- α -naftilamina		455,65	26,8	13,09/13,09%
Di- α -metilestiril-fenil- α -naftilamina		455,65	26,9	0,15/0,15%
Tri- α -metilestiril-fenil- α -naftilamina o isómero		573,82	29,5	0,90/0,90%

2.2.2 Análisis elemental según el método DUMAS: el 89,3% de carbono, el 7,0% de hidrógeno, el 3,4% de nitrógeno.

2.2.3 Nitrógeno básico mediante valoración con ácido perclórico: el 3,3%

2.2.4 Viscosidad cinemática determinada mediante el método de Ubbelohde a 80°C de 215 mm²/s

3 Reacción de N- α -naftil-N-fenilamina (PANA) y difenilamina (DPA) con tripropileno y α -metilestireno

- 5 3.1 Se lleva a cabo la reacción en un recipiente de reacción de vidrio de 1000 ml equipado con
- Camisa llena de un aceite a alta temperatura calentable
 - Refrigerante de reflujo equipado con un separador de agua, que se llena con tripropileno antes de la puesta en marcha
 - Unidad de alimentación para reactantes de tripropileno y α -metil-estireno
- 10 • Agitador de hélice
- Indicador de temperatura
 - Dispositivo de toma de muestras.

Se carga el recipiente de reacción con 113,4 de difenilamina (DUSLO) y 146,9 g de fenil- α -naftilamina (Merck). Se añaden 26,0 g de FULCAT 22B (Rockwood Additives) con agitación. Se sella el recipiente de reacción, se evaca hasta 20 mbar y se descarga con nitrógeno para condiciones inertes. Se fija la velocidad del agitador a 500 rpm y se calienta el recipiente de reacción hasta 220°C en el plazo de 1 hora. A esta temperatura, se alimentan 423 g de tripropileno (Exxon Europe) al recipiente de reacción durante 2 h. Comienza la ebullición de la mezcla de reacción

tras 10 min desde el inicio de la alimentación de tripropileno. Se separa por destilación el agua adsorbida sobre el catalizador como un azeótropo con tripropileno y se retira en un separador de agua. Debido al tripropileno añadido de manera constante, se reduce el punto de ebullición de la masa de reacción gradualmente desde 220° hasta 160-165°C al final de la alimentación. Se mantiene la mezcla de reacción en ebullición durante el tiempo de alimentación 5 completo ajustando la temperatura de camisa 20°C mayor que la temperatura de la mezcla de reacción. Al agitar durante unas 4 h adicionales a 160-165°C, se reduce el contenido en difenilamina en la masa de reacción por debajo del 10% con respecto al contenido en amina. Se enfriá la mezcla de reacción hasta 130°C en el plazo de 0,5 h. Se 10 añaden 79 g de α -metil-estireno (Merck) a 130°C en el plazo de 1 h. Durante el transcurso de la reacción, la temperatura de la mezcla de reacción aumenta hasta 133-134°C. Se obtiene el contenido final de <1% de difenilamina con respecto al contenido en amina en masa de reacción durante un tiempo de reacción adicional de 2 h.

3.2 Resultados analíticos

3.2.1 Cromatografía de gases en columna capilar

TABLA

Componente	Estructuras propuestas por CG/EM	Masa molar	RT	% de área de componente en CG
Difenilamina		169,23	8,2	0,81/0,81%
Dímero de α -metilestireno	Isómero	236,36	9,4	<0,05/<0,05%
Dímero de α -metilestireno	Isómero	236,36	10,1	<0,05/<0,05%
Dímero de α -metilestireno	Isómero	236,36	10,6	0,08/0,08%
4-Nonil-difenilamina	Isómero	295,47	13,8	1,11/1,11%
4-Nonil-difenilamina		295,47	16,1	31,60/31,60%
4- α -Metilestirenil-difenilamina		287,40	17,6	7,51/7,51%
4,4'-Di-nonil-difenilamina	Isómero	421,71	19,3	1,25/1,29%
4,4'-Di-nonil-difenilamina		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 -metilestirendifenilamina		405,58	25,0	8,26/8,26%
Tri- α -metilestireno-difenilamina		523,76	29,5	<0,05/<0,05%

15 3.2.2 Análisis elemental según el método DUMAS: el 87,0% de carbono, el 9,8% de hidrógeno, el 3,6% de nitrógeno

3.2.3 Nitrógeno básico determinado mediante valoración con ácido perclórico: el 3,5%

3.2.4 Viscosidad cinemática a 80°C, 58 mm²/s

4 Reacción de difenilamina (DPA) con tripropileno y estireno

20 4.1 Se alquila DPA con tripropileno y estireno de manera análoga al ejemplo 1 mediante reacción de 260 g de difenilamina (DUSLO) y 291 g de tripropileno (Exxon Europe) según el ejemplo 1 y la adición de 80 g de estireno (Merck) a 130°C en el plazo de 1 h. Durante el transcurso de la reacción, la temperatura aumenta hasta 133-134°C. Se alcanza un contenido final de <1% de difenilamina con respecto al contenido en amina en la masa de reacción durante un tiempo de reacción adicional de 2 h. Se filtra la masa de reacción y se retira la cantidad de tripropileno en exceso mediante destilación según el ejemplo 1 a una temperatura máxima de la parte inferior de 260°C y 10 mbar de presión absoluta. Se obtienen aproximadamente 492 g de un líquido de color amarillo y viscoso.

25 4.2 Resultados analíticos

4.2.1 Cromatografía de gases en columna capilar (para el método analítico remítase al ejemplo 1)

TABLA

Componente	Estructuras propuestas por CG/EM	Masa molar	RT	% de área de componente en CG
Difenilamina		169,23	8,3	0,36/0,36%
Dímero de estireno	Isómero	208,30	9,1	<0,05/<0,05%
Dímero de estireno	Isómero	208,30	9,3	<0,05/<0,05%
Dímero de estireno	Isómero	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%
4-Estiril-difenilamina		273,38	17,3	5,14/5,15%
2,2'-Di-nonil-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'-di-estirildifenilamina		399,62 + 377,53	20,5-21,5	9,70/9,70%
4,4'-Di-nonil-difenilamina + 2,4'-di-estirildifenilamina		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'-Di-estiril-difenilamina		377,53	24,2	5,11/5,11%
Di-nonil-estiril-difenilamina		525,86	24,3-25,1	2,19/2,19%
Nonil-di-estiril-difenilamina		503,68	25,2-26,2	1,45/1,44%
2,4,4'-Tri-estiril-difenilamina		481,68	26,8	2,24/2,25%

Observaciones: Algunos grupos no se separaron con el método de cromatografía de gases propuesto.

4.2.2 Análisis elemental según el método DUMAS: el 85% de carbono, el 9,6% de hidrógeno, el 4,2% de nitrógeno

4.2.3 Nitrógeno básico determinado mediante valoración con ácido perclórico: el 4,1%

4.2.4 La viscosidad cinemática determinada según el método de Ubbelohde a 40°C es de 277 mm²/s

Resultados de aplicación

5

Tabla 1

Formulación/Pruebas	1	2	3	4	5
Formulación de base ¹⁾	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.
PANA	1,5	--	--	--	--
IRGANOX L01 ²⁾	1,5	--	--	--	--
Producto de reacción. Ejemplo 2 ³⁾ [APAN]	--	1,5	1,2	1,0	0,8
IRGANOX L67 ⁴⁾ [ADPA]	--	1,5	1,8	2,0	2,2
Razón APANADPA	50:50	50:50	40:60	35:65	25:75
Δ TAN ⁵⁾	1,59	1,62	2,19	3,43	0,86
Δ% Visc ⁶⁾ 40°C	23,8	20,1	23,6	23,3	25,5
Lodo 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

Las mezclas se obtienen mediante agitación magnética (barrita) sobre una placa calefactora a 60°C.

¹⁾ Formulación de base en aceite que comprende el 2% de fosfato de triarilo y el 0,1% de desactivador de metales de en un éster de pentaeritritol sintético

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

³⁾ Producto de reacción de N- α -naftil-N-fenilamina (PANA) con α -metilestireno en exceso

⁴⁾ Difenilamina (mono/di/tri)nonilada

⁵⁾ TAN: índice de acidez total: procedimiento de valoración potenciométrica de la norma ASTM D 664

⁶⁾ Δ% de Visc 40°C: se mide la viscosidad según el procedimiento de la norma ASTM D 445 para determinar la viscosidad cinemática a 40°C

⁷⁾ Se determina el lodo mediante filtración del aceite sometido a prueba a través de papeles de filtro Whatman n.º 41 secados previamente y pesados previamente

⁸⁾ Se determina la corrosión de cobre mediante la pérdida de peso de la probeta de cobre. Tras la prueba, se lava la probeta de cobre y se limpia con bolas de algodón empapadas en n-heptano. Se seca la probeta, se pesa hasta los 0,1 mg más próximos y se miden las dimensiones de la probeta hasta los 0,1 cm más próximos. Se notifica la corrosión en mg/cm². Los cambios de peso del acero, la plata, el aluminio y el magnesio son despreciables.

Tabla 2

Formulación/Pruebas	1	2	3
Formulación de base ¹⁾	Bal.	Bal.	Bal.
PANA	1,5	--	--
IRGANOX L01 ²⁾	1,5	--	--
IRGANOX L57 ⁹⁾	--	1,5	--
NAUGALUBE APAN ¹⁰⁾	--	1,5	--
Producto de reacción del ejemplo 3	--	--	3,0
Δ TAN ⁵⁾	1,59	0,60	0,96
Δ% Visc ⁶⁾ 40°C	23,8	24,6	20,0
Lodo ⁷⁾ [mg]	4,7	34,7	2,3
Δ Cu ⁸⁾ [mg/cm ²]	0,16	-0,04	-0,02

Las mezclas se obtienen mediante agitación magnética (barrita) sobre una placa calefactora a 60°C.

¹⁾⁻⁸⁾ Remítase al ejemplo 5

⁹⁾ IRGANOX L57: (terc-butil, octil ramificado) difenilamina alquilada

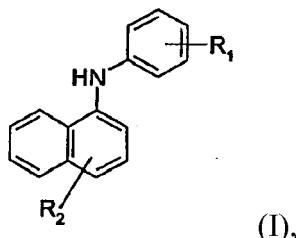
¹⁰⁾ NAUGALUBE APAN: PANA alquilada con tetrapropileno

REIVINDICACIONES

1. Composición que consiste en

A) una mezcla de aditivos que consiste en

a) al menos un compuesto:

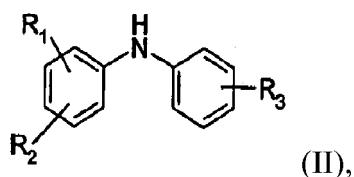


5

en el que uno de R₁ y R₂ representa independientemente del otro hidrógeno o un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en 2,4-dimetil-2-heptilo, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo y el otro representa un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en 2,4-dimetil-2-heptilo, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo; y

10

b) al menos un compuesto:



15

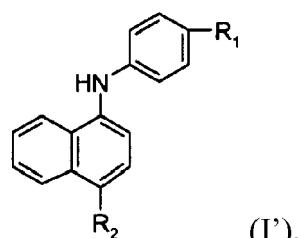
en el que R₁ y R₂ representan independientemente entre sí hidrógeno o un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en terc-butilo, 2,4,4-trimetil-2-pentilo, 2,4-dimetil-2-heptilo, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo; y R₃ representa un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en terc-butilo, 2,4,4-trimetil-2-pentilo, 2,4-dimetil-2-heptilo, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo; y

B) un aceite de base de viscosidad de lubricación susceptible de degradación oxidante, térmica o inducida por luz.

2. Composición que consiste en

A) una mezcla de aditivos que consiste en

a) al menos un compuesto:

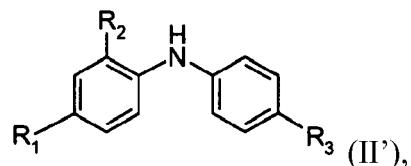


20

en el que uno de R₁ y R₂ representa independientemente del otro hidrógeno o un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en 2,4-dimetil-2-heptilo, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo y el otro representa un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en 2,4-dimetil-2-heptilo, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo o un isómero de los mismos; y

25

b) al menos un compuesto:



en el que R_1 y R_2 representan independientemente entre sí hidrógeno o un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en terc-butilo, 2,4,4-trimetil-2-pentilo, 2,4-dimetil-2-heptilo, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo; y R_3 representa un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en terc-butilo, 2,4,4-trimetil-2-pentilo, 2,4-dimetil-2-heptilo, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo o un isómero de los mismos; y

5 B) un aceite de base de viscosidad de lubricación susceptible de degradación oxidante, térmica o inducida por luz.

3. Composición según la reivindicación 2, que consiste en una mezcla de aditivos que consiste en

10 a) al menos un compuesto (I'), en el que uno de R_1 y R_2 representan independientemente del otro hidrógeno o un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en 2,4-dimetil-2-heptilo, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo y el otro representa un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en 2,4-dimetil-2-heptilo, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo; y

15 b) al menos un compuesto (II'), en el que R_1 y R_2 representan independientemente entre sí hidrógeno o un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en terc-butilo, 2,4,4-trimetil-2-pentilo, 2,4-dimetil-2-heptilo, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo; y R_3 representa un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en terc-butilo, 2,4,4-trimetil-2-pentilo, 2,4-dimetil-2-heptilo, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo.

4. Composición según la reivindicación 2, que consiste en una mezcla de aditivos que consiste en

20 a) al menos un compuesto (I'), en el que uno de R_1 y R_2 representan independientemente entre sí hidrógeno o un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en 2,4-dimetil-2-heptilo y 2-fenil-2-propilo y el otro representa un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en 2,4-dimetil-2-heptilo y 2-fenil-2-propilo; y

25 b) al menos un compuesto (II'), en el que R_1 y R_2 representan independientemente entre sí hidrógeno o un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en terc-butilo, 2,4,4-trimetilpent-2-ilo, 2,4-dimetil-2-heptilo y 2-fenil-2-propilo; y R_3 representa un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en terc-butilo, 2,4,4-trimetilpent-2-ilo, 2,4-dimetil-2-heptilo y 2-fenil-2-propilo.

5. Composición según la reivindicación 2, que consiste en una mezcla de aditivos que consiste en

30 a) al menos un compuesto (I'), en el que uno de R_1 y R_2 representa independientemente del otro hidrógeno o un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en 2,4-dimetil-2-heptilo y 2-fenil-2-propilo y el otro representa un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en 2,4-dimetil-2-heptilo y 2-fenil-2-propilo; y

35 b) al menos un compuesto (II'), en el que R_1 y R_2 representan independientemente entre sí hidrógeno o un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en 2,4-dimetil-2-heptilo y 2-fenil-2-propilo; y R_3 representa un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en 2,4-dimetil-2-heptilo y 2-fenil-2-propilo.

6. Mezcla de aditivos que consiste en

40 a) al menos un compuesto (I), según la reivindicación 1, en el que uno de R_1 y R_2 representa independientemente del otro hidrógeno o un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en 2,4-dimetil-2-heptilo, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo y el otro representa un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en 2,4-dimetil-2-heptilo, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo; y

45 b) al menos un compuesto (II), según la reivindicación 1, en el que R_1 y R_2 representan independientemente entre sí hidrógeno o un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en terc-butilo, 2,4,4-trimetil-2-pentilo, 2,4-dimetil-2-heptilo, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo; y R_3 representa un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en terc-butilo, 2,4,4-trimetil-2-pentilo, 2,4-dimetil-2-heptilo, 1-feniletilo y 2-fenil-2-propilo.

7. Procedimiento para estabilizar un fluido funcional, que comprende añadir o aplicar al fluido funcional una mezcla de aditivos según la reivindicación 6 como estabilizador.
8. Procedimiento para preparar la composición según la reivindicación 1, que comprende alquilar N- α -naftil-N-fenilamina (PANA) o una mezcla de PANA y difenilamina con noneno o una mezcla de nonenos isoméricos en presencia de estireno o α -metilestireno y un catalizador ácido y añadir a la mezcla de reacción un compuesto (II) en el que R₁ y R₂ representan independientemente entre sí hidrógeno o un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en terc-butilo y 2,4,4-trimetil-2-pentilo y R₃ representa 2,4,4-trimetil-2-pentilo.
- 5 9. Procedimiento para preparar una composición según la reivindicación 1, que comprende alquilar N- α -naftil-N-fenilamina (PANA) con noneno o una mezcla de nonenos isoméricos en presencia de α -metilestireno y un catalizador ácido y añadir a la mezcla de reacción un compuesto (II) o una mezcla del compuesto (II), en el que R₁ y R₂ representan independientemente entre sí hidrógeno o un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en terc-butilo, 2,4,4-trimetil-2-pentilo y 2,4-dimetil-2-heptilo y R₃ representa un radical hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en terc-butilo, 2,4,4-trimetil-2-pentilo y 2,4-dimetil-2-heptilo.
- 10