

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 951 075**

51 Int. Cl.:

C10M 133/14 (2006.01)

C10N 30/04 (2006.01)

C10N 30/08 (2006.01)

C10N 30/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.09.2017 PCT/US2017/051332**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.03.2018 WO18057364**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.09.2017 E 17772225 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2023 EP 3516019**

54 Título: **Composiciones lubricantes estabilizadas por mezclas de antioxidantes de diarilamina e hidroxidiarilamina**

30 Prioridad:

20.09.2016 US 201662396880 P

27.02.2017 US 201762463831 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.10.2023

73 Titular/es:

LANXESS CORPORATION (100.0%)
111 RIDC Park West Drive
Pittsburgh, PA 15275-1112, US

72 Inventor/es:

ROWLAND, ROBERT, G. y
RAMESH, SUBBAN

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 951 075 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 lubricantes estabilizadas por mezclas de antioxidantes de diarilamina e hidroxidiarilamina

- 5 Se proporcionan composiciones lubricantes que comprenden un aceite lubricante y una mezcla de una o más diarilaminas alquiladas y una o más hidroxidiarilaminas alquiladas, composiciones que presentan una actividad antioxidante y de control de depósitos excelente.

Antecedentes

- 10 Los lubricantes se usan con frecuencia en entornos exigentes donde la degradación puede acelerarse por las altas temperaturas, las condiciones de desgaste extremas, las condiciones corrosivas ácidas o de otro tipo, etc. Por ejemplo, las condiciones en las cuales funcionan los motores de los automóviles son lo suficientemente severas como para requerir cambios de aceite periódicos para reemplazar el lubricante del motor degradado con el fin de proteger el motor contra el desgaste y el daño que pueden conducir a un fallo catastrófico.

- 15 Las diarilaminas alquiladas, tales como las difenilaminas alquiladas (ADPA), son antioxidantes bien conocidos ampliamente utilizados para prevenir la degradación y mantener el rendimiento de los aceites de motor que se encuentran en motores de gasolina y diésel para automóviles y camiones, así como una diversidad de lubricantes industriales y lubricantes para motores marinos, etc. A la hora de seleccionar un antioxidante de diarilamina, hay que tener en cuenta una serie de aspectos relacionados con el rendimiento, la seguridad y el medio ambiente. Por ejemplo, la difenilamina por sí misma tiene una buena actividad antioxidante, pero se sabe que es un sensibilizador y su presencia generalmente se mantiene al mínimo, por ejemplo, menos del 1 % de cualquier antioxidante de ADPA. Las difenilaminas sustituidas con grupos hidrocarbilo son más solubles en aceite lubricante y el mayor peso molecular reduce la volatilidad. El aumento de la alquilación también ayuda a solubilizar materiales polares formados a partir de la oligomerización de aminas oxidadas agotadas, lo que reduce los depósitos, el lodo y el barniz. Por otro lado, la actividad antioxidante de las ADPA depende de la concentración del nitrógeno proporcionado y, por lo tanto, es inversamente proporcional al peso molecular, por lo que debe evitarse una alquilación excesiva o grupos alquilo muy grandes. NAUGALUBE 438L, una mezcla de difenilaminas alquiladas por una o más cadenas de nonilo derivadas del trímero polimérico, es un antioxidante líquido eficaz y ampliamente utilizado

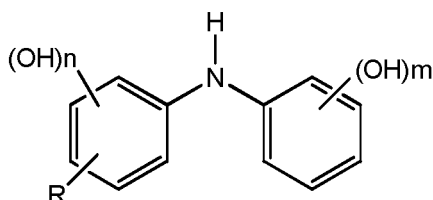
- 20 Se conocen diarilaminas útiles como antioxidantes que llevan sustituyentes distintos de los grupos alquilo, pero dichos compuestos no son tan comunes en los aceites de motor como las diarilaminas sustituidas con alquilo. Por ejemplo, la patente de los EE.UU. 7.704.931 incluye 3-hidroxidifenilamina y 4-hidroxidipenilamina en listas de posibles antioxidantes en una composición lubricante; la patente de los EE.UU. 8.202.829 incluye 3-hidroxidifenilamina en una lista de antioxidantes adecuados para su uso en un aceite lubricante no sintético que comprende menos del 30 % en peso de monocicloparafinas y del 0,8 al 2,0 % en peso de tetracicloparafinas; y la patente de los EE.UU. 7.569.526 incluye 3-hidroxidifenilamina y 4-hidroxidipenilamina en listas de posibles antioxidantes para su uso en la porción de aceite de un fluido para trabajar metales, pero ninguna de estas tres divulgaciones ejemplifica el uso de una hidroxidifenilamina.

- 25 La patente de los EE.UU. 7.498.467 desvela antioxidantes de aminofenol e hidroxidifenilamina en donde, en al menos un anillo de fenilo, un sustituyente hidroxilo es adyacente a un sustituyente amino.

- 30 La publicación de los EE.UU. 2007/0142243 A1 desvela una composición que contiene un aceite de viscosidad lubricante y una mezcla de una arilamina benzo[b]perhidroheterocíclica y una diarilamina.

- 35 El documento JP 2011-256314 desvela una composición que comprende un combustible biodiésel de éster alquílico alifático, combustible que también puede contener un componente de combustible fósil y un antioxidante de fórmula

50



- 55 en donde n y m pueden ser 0, 1 o 2 a condición de que m+n = 1 o 2, y R sea un alquilo C1-18, alquilo que puede estar sustituido adicionalmente. De los posibles compuestos de hidroxidifenilamina de la fórmula anterior, sólo se ejemplifica 4-hidroxidifenilamina.

El documento GB 1.145.189 desvela el uso de 2-hidroxidifenilaminas sustituidas como antioxidantes en aceites lubricantes a base de hidrocarburo y éster.

El documento EP 016559 desvela la 3-hidroxi-4-estirildifenilamina, que también puede estar sustituida con estirilo en las posiciones 2 o 4', como antioxidante para aceites lubricantes a base de hidrocarburo y éster. Se ejemplifican composiciones que comprenden aceites a base de éster.

- 5 "Thermoanalytic study of inhibitors of oxidation of synthetic oils" Kyazim-zade, A. K.; Gadirov, A. A.; Akchurina, T. Kh., Neftekhimiya (1996), 36(1), 73-75 investigaron la estabilidad térmica y el efecto sobre la oxidación de ésteres de pentaeritritol a temperaturas elevadas de determinadas 3-hidroxi-4-alcóxido-4-hexildiarilaminas de la siguiente fórmula:



10 en donde R es hidrógeno, butilo o hexilo y R' es hidrógeno o metilo.

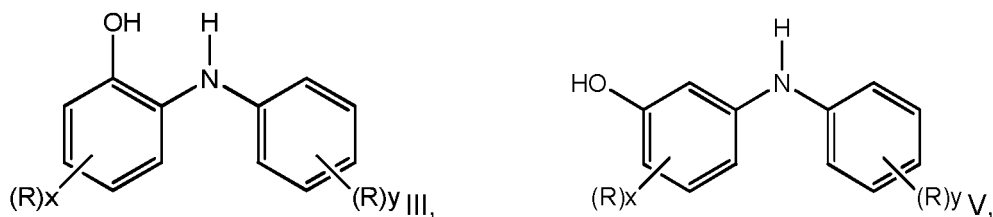
La degradación del aceite lubricante, tal como el aceite en lubricantes de motor, puede provocar muchos efectos no deseables, tales como la formación de depósitos, cambios en la viscosidad y la lubricidad, etc. Se usa habitualmente una serie de ensayos en la industria para evaluar la eficacia de los antioxidantes en las composiciones lubricantes, por ejemplo, TEOST mide depósitos, PDSC se usa para medir el inicio de la química de oxidación apreciable, etc.

Se ha descubierto que las composiciones de aceite lubricante que comprenden mezclas de una diarilamina alquilada, tales como la difenilamina sustituida con nonilo disponible en el mercado NAUGALUBE 438L, con determinadas hidroxidiarilaminas alquiladas, es decir, diarilaminas alquiladas sustituidas con hidroxilo en uno o más átomos de carbono del anillo aromático, presentan una excelente actividad antioxidante y/o de control de depósitos que en muchos casos es superior al rendimiento de la diarilamina alquilada o la hidroxidiarilamina alquilada solas.

Sumario

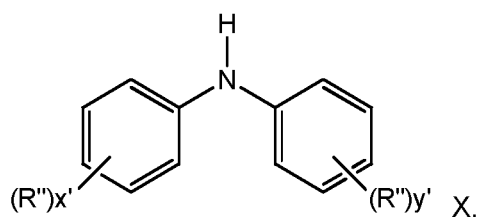
Se proporciona una composición de aceite lubricante que comprende

- a) un aceite lubricante, y
 b) una mezcla de, basándose en el peso combinado de i e ii,
 i) del 10 al 90 % en peso de una o más hidroxidifenilaminas alquiladas de fórmula III o V,



en donde x es 0, 1 o 2 e y es 0, 1, 2 o 3, a condición de que al menos uno de x e y sea distinto de 0; cada R es independientemente alquilo C₁₋₂₄, aralquilo C₇₋₁₈ o alquilo C₄₋₂₄ sustituido con uno o más hidroxilos o interrumpido por uno o más átomos de oxígeno, o dos grupos R adyacentes junto con los carbonos a los que están unidos forman un anillo carbocíclico no aromático de 6 a 8 miembros, anillo carbocíclico no aromático que está opcionalmente sustituido con alquilo C₁₋₄, hidroxilo o alcoxi; en donde al menos un átomo de carbono adyacente al nitrógeno de la amina está sin sustituir; y

ii) del 10 al 90 % en peso de una diarilamina alquilada que comprende una o más difenilaminas alquiladas de fórmula X:



en donde x' es 1 o 2 e y' es 0, 1 o 2 y cada R'' independientemente entre sí es alquilo C_{1-24} ; y
 en donde la mezcla de b) está presente en una cantidad del 0,1 al 5,0 % en peso, basándose en el peso de
 la composición de aceite lubricante.

Así como una mezcla madre de composición de aceite lubricante o concentrado con la composición de aceite
 lubricante de acuerdo con la invención.

Las composiciones de aceite lubricante de la invención presentan generalmente un control de los depósitos y/o un
 rendimiento de inicio de la oxidación superiores con respecto a las composiciones que comprenden la
 hidroxidiarilamina alquilada o la diarilamina alquilada solas.

En la presente divulgación, el artículo "un" o "una" con respecto al componente significa "uno o más de uno" a menos
 que se especifique otra cosa.

En muchas realizaciones, la mezcla de hidroxidiarilamina alquilada y diarilamina alquilada está presente del 0,1 al
 5,0 % en peso, por ejemplo, del 0,5 al 5 % en peso, del 0,5 al 3 % en peso o del 1 al 3 % en peso, basándose en el
 peso de la composición de aceite lubricante. Otra realización proporciona una mezcla maestra o concentrado en donde
 la mezcla de hidroxidiarilamina alquilada y diarilamina alquilada está presente en cantidades mayores, por ejemplo,
 de más del 5 al 50 % en peso, del 7 al 40 % en peso o del 10 al 35 % en peso.

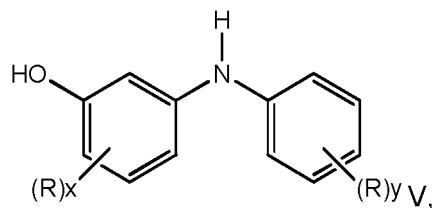
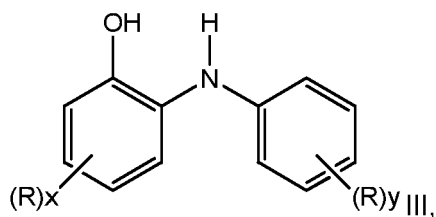
En una realización particular, el aceite lubricante comprende una o más materias primas base hidrocarbonadas; sin
 embargo, en otras realizaciones se usan otros tipos de materias primas base y mezclas de diversos tipos de materias
 primas base.

Descripción

Las composiciones de aceite lubricante de la invención comprenden

- a) un aceite lubricante, y
- b) una mezcla de, basándose en el peso combinado de i e ii,

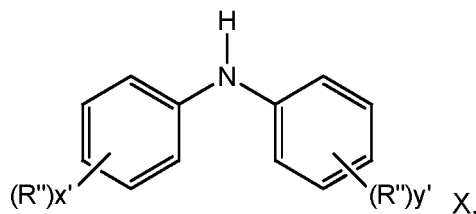
- i) del 10 al 90 % en peso de una o más hidroxidifenilaminas alquiladas de fórmula III o V,



en donde x es 0, 1 o 2 e y es 0, 1, 2 o 3, a condición de que al menos uno de x e y sea distinto de 0;
 cada R es independientemente alquilo C_{1-24} , aralquilo C_{7-18} o alquilo C_{4-24} sustituido con uno o más hidroxilos
 o interrumpido por uno o más átomos de oxígeno,
 o dos grupos R adyacentes junto con los carbonos a los que están unidos forman un anillo carbocíclico no
 aromático de 6 a 8 miembros, anillo carbocíclico no aromático que está opcionalmente sustituido con alquilo
 C_{1-4} , hidroxilo o alcoxi;

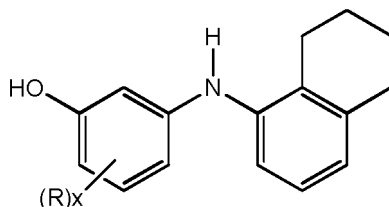
en donde al menos un átomo de carbono adyacente al nitrógeno de la amina está sin sustituir;
 y

- ii) del 10 al 90 % en peso de una diarilamina alquilada que comprende una o más difenilaminas alquiladas de
 fórmula X:



en donde x' es 1 o 2 e y' es 0, 1 o 2 y cada R'' independientemente entre sí es alquilo C_{1-24} ; y en donde la mezcla de b) está presente en una cantidad del 0,1 al 5,0 % en peso, basándose en el peso de la composición de aceite lubricante.

En muchas realizaciones, cada R es independientemente alquilo C_{1-24} , C_{4-24} o C_{4-18} (es decir, alquilo sin sustituir con hidroxilo y no interrumpido por oxígeno), o dos grupos R adyacentes junto con los carbonos a los que están unidos forman un anillo carbocíclico no aromático de 6 a 8 miembros, anillo que está opcionalmente sustituido con alquilo C_{1-4} ; por ejemplo, dos grupos R adyacentes que forman un anillo no aromático de 6 miembros en un compuesto de fórmula I pueden crear un sistema de anillos de tetrahydronaftilo como en:



R como alquilo es una cadena lineal, cadena ramificada, cicloalquilo o cicloalquilo sustituido que tiene el número especificado de carbonos e incluye, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, icosano, docosano, tetracosano, etc., e isómeros de los mismos, incluyendo, como ejemplos de alquilo ramificado no limitante, *iso*-propilo, *iso*-butilo, *sec*-butilo, *tert*-butilo, *iso*-amilo, *tert*-amilo, metilhexilo, etilhexilo, *t*-octilo, metiloctilo, etilheptilo, propilhexilo, dimetilbutilo, dimetilheptilo, trimetilhexilo, tetrametilpentilo, etilmetilhexilo, etildimetilpentilo, dietilpentilo, isopropilhexilo y similares.

En la presente solicitud, "alquilo" en general se refiere a un alquilo de cadena lineal, de cadena ramificada o cíclico. A menos que se indique otra cosa, términos tales como "octilo" o "nonilo" y similares se refieren a un alquilo de cadena lineal o ramificada. Las descripciones anteriores incorporan la expresión "e isómeros de los mismos" como un reconocimiento formal de esto y con el fin de evitar confusiones. Se observa que muchas reacciones utilizadas para alquilar un anillo aromático hacen uso de oligómeros formados a partir de olefinas más pequeñas, tales como trímeros, tetrámeros o pentámeros de propileno, y los sustituyentes alquilo formados a partir de los mismos se denominan en el presente documento nonilo, dodecilo y pentadecilo.

R como aralquilo C_{7-18} es un alquilo de cadena lineal o ramificada sustituido con fenilo o naftilo, fenilo o naftilo que puede estar sustituido con alquilo, en donde el número total de átomos de carbono es de 7 a 18 e incluye, por ejemplo, bencilo, 1 o 2-fenetilo, cumilo, 1, 2 o 3-fenilpropilo, butilfenetilo y similares.

R como alquilo interrumpido por uno o más átomos de oxígeno es un éter o poliéter del número especificado de carbonos, en donde los segmentos de alquilo pueden ser de cadena lineal, cadena ramificada, cicloalquilo o cicloalquilo sustituido, por ejemplo, etoxietilo, propoxipropilo, butoxibutilo, hexiloxihexilo, *tert*-butoxipropilo, *tert*-butoxibutilo, 2-etilhexiloxietilo y similares, un polialquilen éter presentado por la fórmula general $R'O(R'O)_nR''$, en donde cada R' es independientemente alquilenos C_{2-6} ,

R'' es alquilo C_{2-6} y n es un número de 1 a 12, a condición de que el número total de carbonos sea de 4 a 24 o de 4 a 18.

En una realización preferida de la invención, la hidroxidifenilamina alquilada es de fórmula V.

En otra realización preferida de la invención, x es 0 o 1 e y es 1, 2 o 3, de forma más preferida x es 0 o 1 e y es 0, 1 o 2, a condición de que al menos uno de x e y sea distinto de 0.

En otra realización preferida de la invención, R es independientemente alquilo C_{1-24} , o dos grupos R adyacentes junto con los carbonos a los que están unidos forman un anillo carbocíclico sin sustituir de 6 a 8 carbonos, o dicho anillo carbocíclico sustituido con alquilo C_{1-4} .

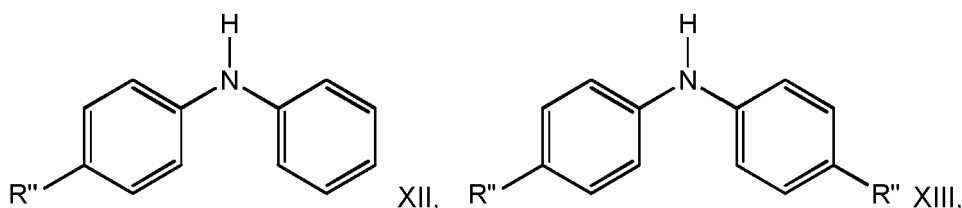
En otra realización preferida de la invención, x es 0 o 1 e y es 1, 2 o 3 y cada R es independientemente alquilo C_{1-24} .

En otra realización preferida de la invención, cada R es independientemente alquilo C₄₋₂₄, alquilo C₄₋₂₄ interrumpido por uno o más átomos de oxígeno, o dos grupos R adyacentes junto con los carbonos a los que están unidos forman un anillo carbocíclico no aromático de 6 a 8 miembros, anillo carbocíclico no aromático que está opcionalmente sustituido con alquilo C₁₋₄.

En algunas realizaciones, la mezcla de b comprende del 20 al 90 % en peso o del 10 o el 20 al 80 % en peso, por ejemplo, del 25 al 75 % en peso, por ejemplo, del 25 al 50 % en peso del componente i) y del 20 al 90 % en peso o del 10 o el 20 al 80 % en peso, por ejemplo, del 25 al 75 % en peso, por ejemplo, del 50 al 75 % en peso del componente ii).

Normalmente, R" en la Fórmula X del componente ii) es alquilo C₁₋₁₈, C₄₋₁₈ o C₄₋₁₂.

Por ejemplo, en realizaciones particulares, el componente ii) comprende una o más difenilaminas alquiladas de fórmula XII o XIII,

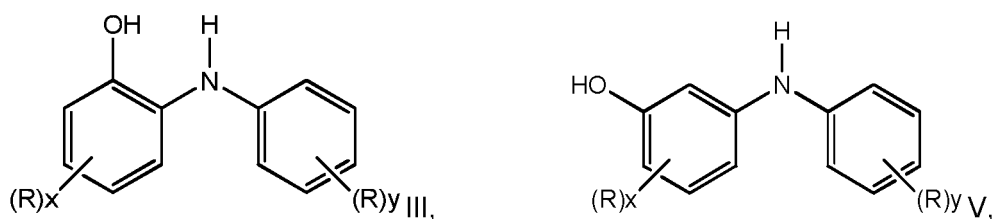


en donde cada R" es independientemente alquilo C₁₋₁₈ o C₄₋₁₂. También puede haber presentes otras difenilaminas alquiladas, tales como compuestos trialquilados y tetraalquilados; y puede haber presentes cantidades pequeñas de difenilamina sin sustituir, es decir, menos del 2 % en peso y normalmente menos del 1 % en peso de todas las diarilaminas. En muchas realizaciones, más del 50 % en peso, con frecuencia más del 70 u 80 % en peso, del componente ii) es uno o varios compuestos de fórmula XII y/o XIII. Como se ha indicado anteriormente, puede usarse una diversidad de materiales comerciales en el componente ii), por ejemplo, NAUGALUBE 438L, que es una mezcla de difenilaminas alquiladas con uno o más grupos nonilo.

También es objeto de la invención la mezcla maestra o concentrado de composición de aceite lubricante que comprende

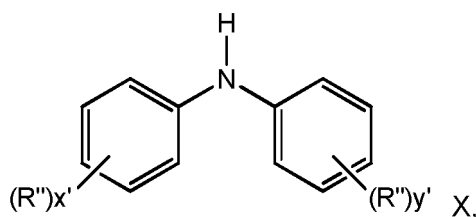
- a) un aceite lubricante, y
- b) una mezcla de, basándose en el peso combinado de i e ii,

- i) del 10 al 90 % en peso de una o más hidroxidifenilaminas alquiladas de fórmula III o V,



en donde x es 0, 1 o 2 e y es 0, 1, 2 o 3, a condición de que al menos uno de x e y sea distinto de 0; cada R es independientemente alquilo C₁₋₂₄, aralquilo C₇₋₁₈ o alquilo C₄₋₂₄ sustituido con uno o más hidroxilos o interrumpido por uno o más átomos de oxígeno, o dos grupos R adyacentes junto con los carbonos a los que están unidos forman un anillo carbocíclico no aromático de 6 a 8 miembros, anillo carbocíclico no aromático que está opcionalmente sustituido con alquilo C₁₋₄, hidroxilo o alcoxi; en donde al menos un átomo de carbono adyacente al nitrógeno de la amina está sin sustituir;

- ii) del 10 al 90 % en peso de una diarilamina alquilada que comprende una o más difenilaminas alquiladas de fórmula X:



en donde x' es 1 o 2 e y' es 0, 1 o 2 y cada R'' independientemente entre sí es alquilo C_{1-24} , y en donde la mezcla de b) está presente en una cantidad superior al 5 % en peso, hasta el 50 % en peso, basándose en el peso de la mezcla maestra o concentrado de composición de aceite lubricante.

En otra realización preferida de la mezcla maestra o concentrado de composición de aceite lubricante, la hidroxidiarilamina alquilada es de fórmula V.

En otra realización preferida de la mezcla maestra o concentrado de composición de aceite lubricante, x es 0 o 1 e y es 1, 2 o 3 y cada R es independientemente alquilo C_{1-24} .

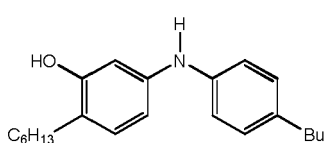
En otra realización preferida de la mezcla maestra o concentrado de composición de aceite lubricante, el aceite lubricante comprende una o más materias primas base hidrocarbonadas.

En la composición de aceite lubricante de la invención puede haber presentes otros aditivos opcionales conocidos en la técnica. Por ejemplo, las formulaciones de lubricantes comerciales normalmente contienen una diversidad de otros aditivos, por ejemplo, dispersantes, detergentes, inhibidores de la corrosión/óxido, otros antioxidantes incluyendo antioxidantes de amina, fenol o fósforo, agentes antidesgaste, antiespumantes, modificadores de la fricción, agentes de hinchamiento de sellos, demulsionantes, mejoradores del I.V., depresores del punto de fluidez y similares. Una muestra de estos aditivos puede encontrarse en, por ejemplo, la patente de los EE.UU. N.º 5.498.809 y en el documento US 7.696.136, aunque el profesional sabe muy bien que esto comprende solamente una lista parcial de los aditivos lubricantes disponibles. También es bien sabido que un aditivo puede ser capaz de proporcionar o mejorar más de una propiedad, por ejemplo, un agente antidesgaste también puede actuar como un modificador de la fricción y/o un aditivo de presión extrema.

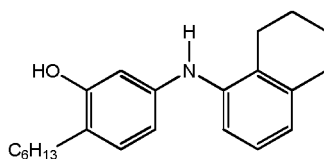
Las composiciones lubricantes de la presente invención generalmente contendrán una combinación de la hidroxidiarilamina alquilada del componente i) y la diarilamina alquilada del componente ii) junto con otros aditivos, en una concentración combinada que varía del 0,5 al 30 por ciento en peso, por ejemplo, del 1 al 10 por ciento en peso basándose en el peso total de la composición de aceite. Por ejemplo, en algunas realizaciones, los aditivos combinados están presentes del 1 al 5 por ciento en peso.

Otra realización proporciona una mezcla maestra o concentrado en donde la mezcla de hidroxidiarilamina alquilada y diarilamina alquilada está presentes en cantidades mayores que en las composiciones lubricantes finales, es decir, la composición lubricante está presente durante el funcionamiento del motor o dispositivo, por ejemplo, de más del 5 al 50 % en peso, del 7 al 40 % en peso o del 10 al 35 % en peso. En dichas mezclas maestras o concentrados, cualquier otro aditivo también estará normalmente presente en cantidades mayores que en una composición lubricante final.

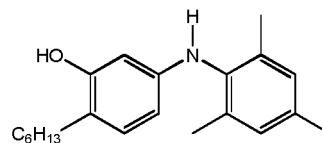
La siguiente tabla muestra los resultados del ensayo de referencia de formación de depósitos TEOST y el ensayo de referencia de inicio de la oxidación PDSC de composiciones de aceite lubricante que comprenden un aceite de motor hidrocarbonado de grado comercial y el 1,5 % en peso de diversas hidroxidiarilaminas alquiladas, incluyendo 3-hidroxidiarilaminas, es decir, compuestos de los Ejemplos 5, 6 y 7; y 2-hidroxidiarilaminas, es decir, compuestos de los Ejemplos 8 y 9. También se muestran los resultados obtenidos a partir de composiciones que comprenden el 1,5 % en peso de una mezcla 1:1, en peso, de dichas hidroxidiarilaminas y la difenilamina comercial NAUGALUBE 438L, y datos de una composición de aceite lubricante que comprende el 1,5 % en peso de NAUGALUBE 438L como formulación patrón. Los datos obtenidos usando 4-hidroxidiarilaminas alquiladas pueden encontrarse en los Ejemplos. Los datos de TEOST están en mg de depósitos, un valor más bajo significa menos depósitos, y los datos de PDSC son en minutos hasta el inicio de la oxidación, un valor más alto representa una mayor protección.



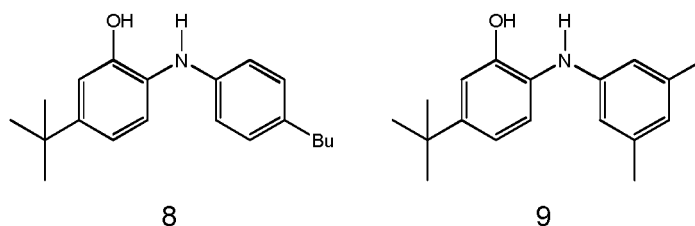
5



6



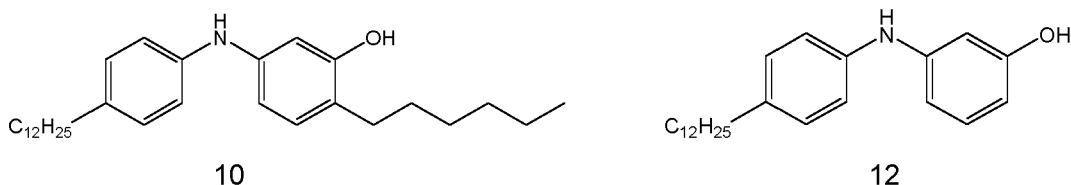
7



Resultados de TEOST/PDSC con aditivo al 1,5 % en peso

	Diarilamina sola		Mezcla con NL 438L al 50 %	
	TEOST	PDSC	TEOST	PDSC
Patrón de 438L	50,8	18,6	---	---
Ej. 5	47,6	12,3	25,3	19,5
Ej. 6	37,4	13,0	16,4	23,6
Ej. 7	31,4	6,7	28,5	14,5
Ej. 8	24,6	10,7	18,5	14,5
Ej. 9	44,0	6,1	33,2	10,5

5 A continuación se muestran los resultados de los ensayos TEOST y PDSC con cargas del 3 % en peso para los compuestos 12 y 10 solos y en mezclas con NAUGALUBE 438L, NAUGALUBE APAN (fenilnaftilamina alquilada) o NAUGALUBE 531 (fenol impedido). NAUGALUBE 531 no forma parte de la invención.



Resultados de TEOST/PDSC con aditivo al 3 % en peso

	Diarilamina sola		Mezcla con NL 438L al 50 %		NL 438L al 25 %/Ej de la invención al 75 %	
	TEOST	PDSC	TEOST	PDSC	TEOST	PDSC
Patrón de 438L	20,7	26,7	---	---	---	---
Ej. 12	9,4	46,6	6,8	46,6	9,3	52,5
Ej. 10	6,4	19,5	10,6	30	---	---

15 Resultados de TEOST/PDSC con aditivo al 3 % en peso

	Compuesto solo		Mezcla con NL APAN al 50 %		Mezcla con NL 531 al 50 %	
	TEOST	PDSC	TEOST	PDSC	TEOST	PDSC
NLAPAN	16,3	22,1	---	---	---	---
NL 531	50,2	---	10,2	---	---	---
Ej. 12	9,4	46,6	10,4	39,4	21,3	---
EJ. 10	6,4	19,5	8,6	27	13,5	---

20 El aceite lubricante de la invención puede ser cualquier aceite adecuado de viscosidad lubricante como se describe, por ejemplo, en la solicitud de EE.UU. en trámite junto con la presente N.º 12/371.872. Por ejemplo, una materia prima base de aceite lubricante es cualquier materia prima base, o mezclas de las mismas, con una viscosidad cinemática a 100 °C de 2 a 200 cSt, de 3 a 150 cSt y, con frecuencia, de 3 a 100 cSt. Las materias primas base de aceite lubricante adecuadas incluyen, por ejemplo, aceites minerales tales como los derivados del petróleo, aceites derivados del carbón o del esquisto, aceites animales, aceites vegetales y aceites sintéticos.

25 Los aceites sintéticos incluyen aceites hidrocarbonados y aceites hidrocarbonados sustituidos con halo, tales como olefinas polimerizadas e interpolimerizadas, gas a líquidos preparados por tecnología Fischer-Tropsch,

- alquilbencenos, polifenilos, difenil éteres alquilados, sulfuros de difenilo alquilados, así como sus derivados, análogos, homólogos y similares. Los aceites lubricantes sintéticos también incluyen polímeros, interpolímeros, copolímeros de óxido de alquileo y/o derivados de los mismos, en donde los grupos hidroxilo terminales se han modificado por esterificación, eterificación, etc. Otra clase adecuada de aceites lubricantes sintéticos comprende los ésteres de ácidos dicarboxílicos con una diversidad de alcoholes. Los ésteres útiles como aceites sintéticos también incluyen los fabricados a partir de ácidos monocarboxílicos o diácidos y polioles y éteres de poliol. Otros ésteres útiles como aceites sintéticos incluyen los fabricados a partir de copolímeros de α -olefinas y ácidos dicarboxílicos que se esterifican con alcoholes de cadena corta o media.
- Los aceites sintéticos pueden comprender al menos uno de un oligómero de una α -olefina, un éster, un aceite derivado de un proceso Fischer-Tropsch, y una materia prima de gas a líquido. Los aceites lubricantes de base sintética incluyen aceites hidrocarbonados y aceites hidrocarbonados sustituidos con halo, tales como olefinas polimerizadas e interpolimerizadas (por ejemplo, polibutilenos, polipropilenos, copolímeros de propileno-isobutileno, polibutilenos clorados, poli(1-hexenos), poli(1-octenos), poli(1-decenos)); alquilbencenos (por ejemplo, dodecilbencenos, tetradecilbencenos, dinonilbencenos, di(2-etilhexil)bencenos); polifenilos (por ejemplo, bifenilos, terfenilos, polifenoles alquilados); y difenil éteres alquilados y sulfuros de difenilo alquilados y derivados, análogos y homólogos de los mismos.
- Los aceites a base de silicona, tales como los aceites de polialquil, poliaryl, polialcoxi o poliariloxisiloxano y aceites de silicato, comprenden otra clase útil de aceites lubricantes sintéticos. Otros aceites lubricantes sintéticos incluyen ésteres líquidos de ácidos que contienen fósforo, tetrahidrofuranos poliméricos, polialfaolefinas y similares.
- También pueden usarse materias primas base lubricantes derivadas de la hidroisomerización de la cera, ya sea solas o en combinación con las materias primas base mencionadas anteriormente. Dicho aceite de isomerato de cera se produce por hidroisomerización de ceras o mezclas de las mismas sobre un catalizador de hidroisomerización. Las ceras naturales son normalmente las ceras blandas recuperadas mediante el desparafinado por disolvente de aceites minerales; las ceras sintéticas son normalmente las ceras producidas mediante el proceso de Fischer-Tropsch.
- En muchas realizaciones, la materia prima base de aceite comprende aceites minerales. Por ejemplo, el aceite lubricante de la invención puede ser un aceite de petróleo o una mezcla que comprende un aceite de petróleo. Muchas otras realizaciones incluyen aceites vegetales, aceites de parafina, aceites nafténicos, aceites aromáticos y derivados de los mismos, con frecuencia como una combinación de materias primas base.
- Las materias primas base útiles de fuentes vegetales y animales incluyen, por ejemplo, ésteres de alquilo de ácidos grasos, que incluyen mezclas comerciales de los ésteres etílicos, propílicos, butílicos y especialmente metílicos de ácidos grasos con 12 a 22 átomos de carbono. Por ejemplo, el ácido láurico, el ácido mirístico, el ácido palmítico, el ácido palmitoleico, el ácido esteárico, el ácido oleico, el ácido elaidico, el ácido petrosélico, el ácido ricinoleico, el ácido elaeosteárico, el ácido linoleico, el ácido linolénico, el ácido eicosanoico, el ácido gadoleico, el ácido docosanoico o el ácido erúico son útiles y tienen un índice de yodo de 50 a 150, especialmente de 90 a 125. Las mezclas con propiedades particularmente ventajosas son aquellas que contienen principalmente, es decir, al menos el 50 % en peso, de ésteres metílicos de ácidos grasos con 16 a 22 átomos de carbono y 1, 2 o 3 dobles enlaces. Los ésteres alquílicos inferiores de ácidos grasos preferidos son los ésteres metílicos de ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico y ácido erúico.
- Con frecuencia, la materia prima base de la viscosidad lubricante puede comprender una materia prima base del Grupo I, del Grupo II o del Grupo III o combinaciones de materias primas base de las materias primas base mencionadas anteriormente, por ejemplo, el aceite de viscosidad lubricante es una materia prima base del Grupo II o del Grupo III, o una mezcla de las mismas, o una mezcla de una materia prima base del Grupo I y una o más del Grupo II y del Grupo III. Generalmente, la mayor parte del aceite de viscosidad lubricante es una materia prima base del Grupo II, del Grupo III, del Grupo IV o del Grupo V, o una mezcla de las mismas. La materia prima base, o combinación de materias primas base, normalmente tiene un contenido saturado de al menos el 65 %, por ejemplo, al menos el 75 % o al menos el 85 %. Mucho más preferentemente, la materia prima base, o combinación de materias primas base, tiene un contenido saturado de más del 90 %.
- Las definiciones para las materias primas base y los aceites base en la presente invención son las mismas que se encuentran en la publicación del Instituto Americano del Petróleo (API, por sus siglas en inglés) "*Engine Oil Licensing and Certification System*", *Industry Services Department* (14a ed., diciembre de 1996), Anexo 1, diciembre de 1998. Esta publicación clasifica las materias primas base de la siguiente manera.
- (a) Las materias primas base del Grupo I contienen menos del 90 por ciento de saturados (como se determina mediante la norma ASTM D 2007) y/o más del 0,03 por ciento de azufre (como se determina mediante la norma ASTM D 2622, la norma ASTM D 4294, la norma ASTM D 4927 y la norma ASTM D 3120) y tienen un índice de viscosidad superior o igual a 80 e inferior a 120 (como se determina mediante la norma ASTM D 2270).
- (b) Las materias primas base del Grupo II contienen una cantidad superior o igual al 90 por ciento de saturados (como se determina mediante la norma ASTM D 2007) e inferior o igual al 0,03 por ciento de azufre (como se determina mediante la norma ASTM D 2622, la norma ASTM D 4294, la norma ASTM D 4927 y la norma ASTM D

3120) y tienen un índice de viscosidad superior o igual a 80 e inferior a 120 (como se determina mediante la norma ASTM D 2270).

(c) Las materias primas base del Grupo III contienen una cantidad superior o igual al 90 por ciento de saturados (como se determina mediante la norma ASTM D 2007) e inferior o igual al 0,03 por ciento de azufre (como se determina mediante la norma ASTM D 2622, la norma ASTM D 4294, la norma ASTM D 4927 y la norma ASTM D 3120) y tienen un índice de viscosidad superior o igual a 120 (como se determina mediante la norma ASTM D 2270).

(d) las materias primas base del Grupo IV son polialfaolefinas (PAO).

(e) las materias primas base del Grupo V incluyen todas las demás materias primas base no incluidas en el Grupo I, II, III o IV.

Las composiciones de aceite lubricante de la invención pueden usarse en una diversidad de aplicaciones, por ejemplo, aceites lubricantes para cárteres de motores de combustión interna encendidos por chispa y encendidos por compresión, lubricantes para motores de gasolina, lubricantes para turbinas de viento, fluidos de transmisión automática, lubricantes para engranajes, lubricantes para compresores, lubricantes para trabajar metales, fluidos hidráulicos y otras composiciones de aceites y grasas lubricantes.

Ejemplos

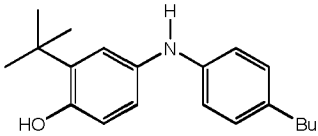
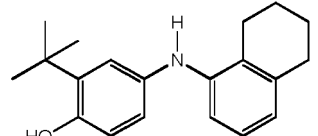
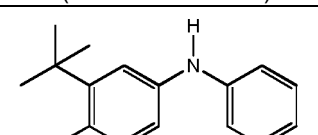
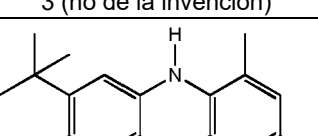
Ejemplo 1: 4-hidroxi-3-*tert*-butil-4'-butildifenilamina (no de la invención)

Una relación molar 1:1 de 4-butilanilina y *tert*-butilhidroxiquinona se calentó a 220-240 °C en presencia de trifenilfosfito al 6 % en peso, basándose en el peso de *tert*-butilhidroxiquinona, durante aproximadamente 8 horas para producir el producto en bruto en forma de un sólido que se fundió, se agitó en presencia de una mezcla de acetato de etilo al 5 %/hexano a 60 °C, mezcla que se enfrió a temperatura ambiente y se añadió gel de sílice. La mezcla se agitó, después se filtró y el filtrado se sometió a destilación para proporcionar el producto.

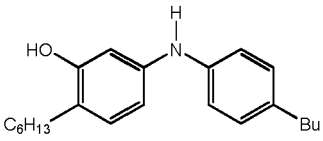
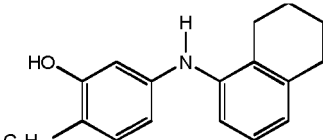
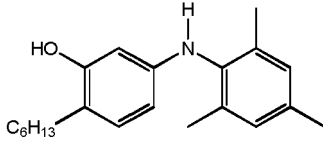
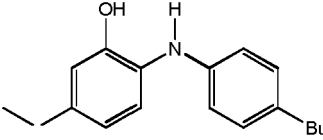
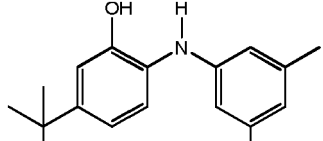
Ejemplo 2-9

Usando un procedimiento similar al del Ejemplo 1, se preparó una serie de hidroxidifenilaminas alquiladas a partir de derivados de anilina y dihidroxibenceno como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1

Producto del Ejemplo	derivado de anilina	derivado de dihidroxibenceno
 1 (no de la invención)	4-butilanilina	<i>tert</i> -butilhidroxiquinona
 2 (no de la invención)	5,6,7,8-tetrahidronaftilamina	<i>tert</i> -butilhidroxiquinona
 3 (no de la invención)	anilina	<i>tert</i> -butilhidroxiquinona
 4 (no de la invención)	2,4,6-trimetilanilina	<i>tert</i> -butilhidroxiquinona

(continuación)

Producto del Ejemplo	derivado de anilina	derivado de dihidroxibenceno
 5	4-butilanilina	4-hexilresorcinol
 6	5,6,7,8-tetrahidronaftilamina	4-hexilresorcinol
 7	2,4,6-trimetilanilina	4-hexilresorcinol
 8	4-butilanilina	4- <i>tert</i> -butilcatecol
 9	3,5-dimetilanilina	4- <i>tert</i> -butilcatecol

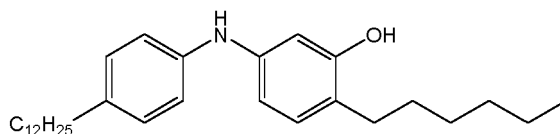
Los resultados de los ensayos TEOST y PDSC con cargas del 1,5 % en peso se muestran en la Tabla 2 para cada compuesto 1-4 solo y en mezclas con NAUGALUBE 438L o NAUGALUBE 750.

5

Tabla 2. Resultados de TEOST/PDSC con aditivo al 1,5 % en peso

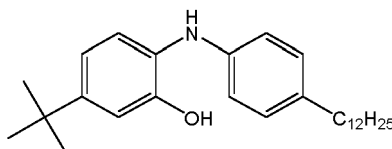
Difenilamina	Difenilamina sola		Mezcla con NL 438L al 50 %		Mezcla con *Alquildifenilamina al 75 %	
	TEOST	PDSC	TEOST	PDSC	TEOST	PDSC
Patrón de 438 L	50,8	18,6				
Ej. 1	---	---	---	---	<u>~19 con NL438L</u>	<u>~18,7 con NL438L</u>
Ej. 2	---	---	---	---	~40 con NL750	~19 con NL438L
Ej. 3	95,3	4,0	56,9	13,0		
Ej. 4	85,3	4,25	---	---		

Ejemplo 10



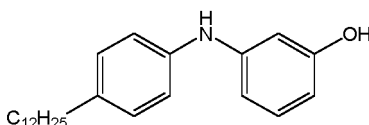
Un matraz de tres bocas de 50 ml equipado con un agitador vertical, termopar y una trampa de Dean-Stark coronada por un condensador en espiral se cargó con 16,7 g de dodecilanilina, 10,3 g de 4-hexilresorcinol y 0,8 g de ácido p-toluenosulfónico. La reacción se agitó a 200 °C durante 4 h. El producto se recogió en xilenos, se extrajo con bicarbonato de sodio acuoso y se lavó con agua. Los compuestos volátiles se retiraron mediante evaporación rotatoria, seguida de destilación al vacío para producir el producto en forma de un aceite de color naranja oscuro.

Ejemplo 11



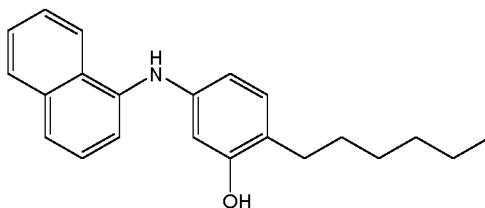
Usando un procedimiento similar al del Ejemplo 10, se cargaron 16,6 g de dodecilanilina, 16,8 g de 4-*tert*-butilcatecol y 0,82 g de ácido p-tolueno sulfónico y se agitaron a 200-223 °C durante 12 h. La reacción se trató y se destiló como antes para producir el producto en forma de un aceite viscoso de color pardo oscuro.

Ejemplo 12



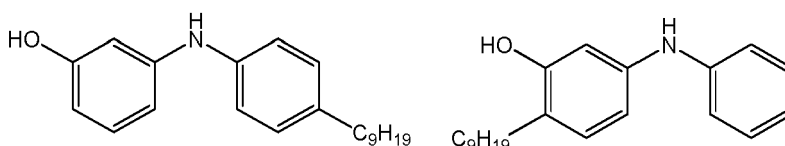
Un matraz de tres bocas de 50 ml equipado con un agitador vertical, termopar/entrada de nitrógeno y condensador de destilación de trayectoria corta se cargó con 17,2 g de dodecilanilina, 7,3 g de resorcinol y 4,5 g de alúmina básica. La reacción se agitó a 220 °C durante 20 h. Se añadieron 3,3 g adicionales de alúmina básica y la reacción se agitó a 220 °C durante 7 h. Se añadieron 3,6 g de resorcinol adicionales y la reacción se mantuvo a 220 °C durante 28 h. La masa de reacción se recogió en acetato de etilo y se filtró a través de tierra de diatomeas. Los compuestos volátiles se retiraron por evaporación rotatoria seguida de destilación al vacío para producir el producto en forma de un líquido viscoso de color rojo oscuro.

Ejemplo 13 (no de la invención)



Usando un procedimiento similar al del Ejemplo 12, se agitaron 21,2 g de 3-hexilresorcinol, 9,2 g de 1-naftilamina y 14,4 g de alúmina básica a 200-220 °C durante 39 h para producir el producto en forma de cristales de color pardo amarillento.

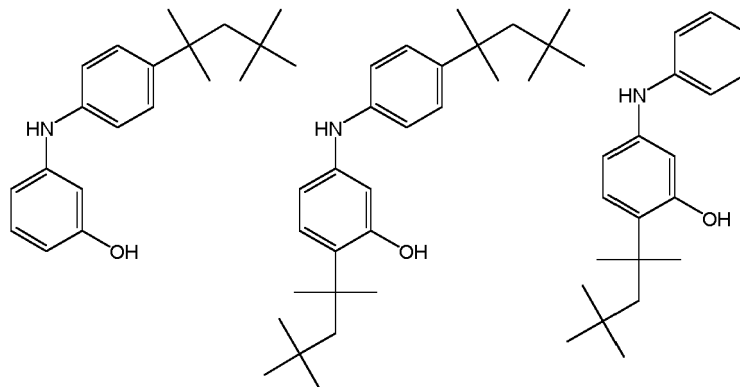
Ejemplo 14



Un matraz de cuatro bocas de 250 ml equipado con un agitador vertical, termopar, condensador en espiral y embudo de adición se cargó con 30 g de 3-hidroxidifenilamina, 5,8 g de Filtrol 20X (secado al horno 3 h a 150 °C) y 21,5 g de trímero de propileno. La reacción se calentó a 140 °C y se mantuvo a esa temperatura durante toda la reacción. Se

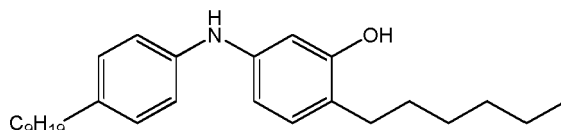
añadió gota a gota trómero de propileno adicional (23,9 g) en dos partes durante 7 h y la reacción se agitó durante 4 h. Se añadieron gota a gota 22,1 g adicionales de trómero de propileno en dos partes durante 8 h. Se añadieron gota a gota 22,9 g finales de trómero de propileno en dos partes durante 5 h, y la reacción se agitó durante 5,5 h adicionales. La masa de reacción se filtró a través de tierra de diatomeas y la capa de filtro se aclaró con acetato de etilo. Los compuestos volátiles se retiraron por evaporación rotatoria seguida de destilación al vacío para producir el producto en forma de un aceite viscoso de color pardo claro transparente.

Ejemplo 15



Un matraz de tres bocas de 50 ml equipado con un agitador vertical, un termopar y un condensador de hielo seco de 13 cm (con septo, entrada de nitrógeno y una aguja de polietileno que llega a la reacción), se cargó con 12,64 g de 3-hidroxi-difenilamina y 3,7 g de Filtrol 20X (secado en estufa durante 3 h a 150 °C). La reacción se mantuvo a 138 °C mientras se añadía constantemente 2,4,4-trimetil-1-penteno (31 ml) durante 23 h. La mezcla de reacción se diluyó con acetato de etilo y se filtró a través de tierra de diatomeas. Los compuestos volátiles se retiraron mediante evaporación rotatoria seguida de destilación al vacío para producir el producto en forma de un sólido de color pardo oscuro que contenía una mezcla 74:12:4 de 3-hidroxi-4'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)difenilamina: 3-hidroxi-4,4'-bis(1,1,3,3-tetrametilbutil) difenilamina: 3-hidroxi-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)difenilamina.

Ejemplo 16



Un matraz de tres bocas de 100 ml, equipado con un agitador vertical, un cabezal de Claisen con un termopar y entrada de nitrógeno, y un aparato de destilación de trayectoria corta se cargó con 17,6 g de 4-hexilresorcinol, 19,8 g de nonilnilina y 10,8 g de alúmina básica. La reacción se agitó a 220 °C durante 41 h, y después se enfrió. Se añadieron 5,1 g adicionales de alúmina básica y la reacción se agitó a 220 °C durante 7 h. La temperatura se aumentó a 232 °C durante 18 h. La mezcla de reacción se recogió en acetato de etilo/hexanos y se centrifugó. El sobrenadante se filtró a través de tierra de diatomeas y el disolvente se retiró mediante evaporación rotatoria. El material de partida sin reaccionar se retiró por destilación al vacío para producir 22,3 g de líquido de color naranja transparente.

Los tiempos de inducción de la oxidación por RPVOT para los compuestos 12 y 10 solos y en mezcla con NAUGALUBE 438L se muestran a continuación.

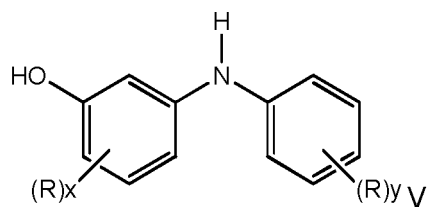
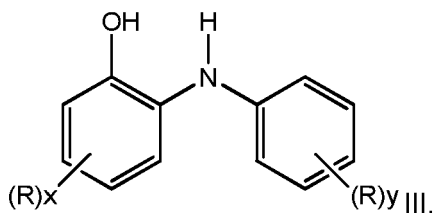
Tiempo de inducción de la oxidación por RPVOT:

	Aditivo solo al 0,5 %	NL 438NL al 0,25 %/Ejemplo al 0,25 %
N438L	280	---
Ej. 12	770	1200
Ej. 10	340	650

REIVINDICACIONES

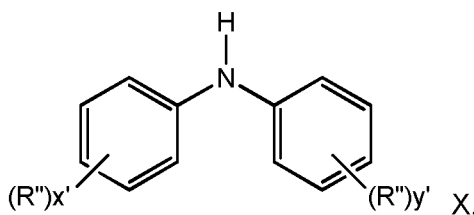
1. Una composición de aceite lubricante que comprende

- 5 a) un aceite lubricante, y
b) una mezcla de, basándose en el peso combinado de i e ii,
i) del 10 al 90 % en peso de una o más hidroxidifenilaminas alquiladas de fórmulas III o V,



en donde x es 0, 1 o 2 e y es 0, 1, 2 o 3, a condición de que al menos uno de x e y sea distinto de 0; cada R es independientemente alquilo C₁₋₂₄, aralquilo C₇₋₁₈ o alquilo C₄₋₂₄ sustituido con uno o más hidroxilos o interrumpido por uno o más átomos de oxígeno, o dos grupos R adyacentes junto con los carbonos a los que están unidos forman un anillo carbocíclico no aromático de 6 a 8 miembros, anillo carbocíclico no aromático que está opcionalmente sustituido con alquilo C₁₋₄, hidroxilo o alcoxi;
en donde al menos un átomo de carbono adyacente al nitrógeno de la amina está sin sustituir;
y

ii) del 10 al 90 % en peso de una diarilamina alquilada que comprende una o más difenilaminas alquiladas de fórmula X:



en donde x' es 1 o 2 e y' es 0, 1 o 2 y cada R'' independientemente entre sí es alquilo C₁₋₂₄; y en donde la mezcla de b) está presente en una cantidad del 0,1 al 5,0 % en peso, basándose en el peso de la composición de aceite lubricante.

2. La composición de aceite lubricante de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la hidroxidiarilamina alquilada es de fórmula V.

3. La composición de aceite lubricante de acuerdo con la reivindicación 1, en donde x es 0 o 1 e y es 1, 2 o 3.

4. La composición de aceite lubricante de acuerdo con la reivindicación 1, en donde cada R es independientemente alquilo C₁₋₂₄, o dos grupos R adyacentes junto con los carbonos a los que están unidos forman un anillo carbocíclico sin sustituir de 6 a 8 carbonos, o dicho anillo carbocíclico sustituido con alquilo C₁₋₄.

5. La composición de aceite lubricante de acuerdo con la reivindicación 1, en donde x es 0 o 1 e y es 1, 2 o 3 y cada R es independientemente alquilo C₁₋₂₄.

6. La composición de aceite lubricante de acuerdo con la reivindicación 1, en donde x es 0 o 1 e y es 0, 1 o 2, a condición de que al menos uno de x e y sea distinto de 0.

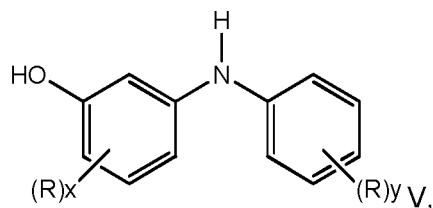
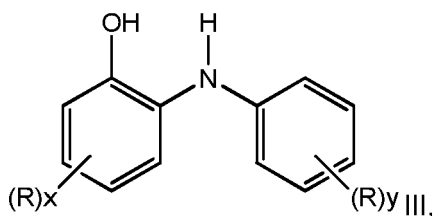
7. La composición de aceite lubricante de acuerdo con la reivindicación 1, en donde cada R es independientemente alquilo C₄₋₂₄, alquilo C₄₋₂₄ interrumpido por uno o más átomos de oxígeno, o dos grupos R adyacentes junto con los carbonos a los que están unidos forman un anillo carbocíclico no aromático de 6 a 8 miembros, anillo carbocíclico no aromático que está opcionalmente sustituido con alquilo C₁₋₄.

8. La composición de aceite lubricante de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el aceite lubricante comprende uno o más aceites base hidrocarbonados.

9. Una mezcla maestra o un concentrado de composición de aceite lubricante que comprende

- a) un aceite lubricante, y
b) una mezcla de, basándose en el peso combinado de i e ii,

i) del 10 al 90 % en peso de una o más hidroxidifenilaminas alquiladas de fórmulas III o V,

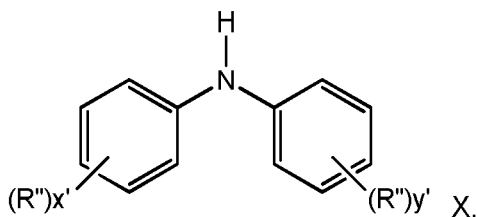


en donde x es 0, 1 o 2 e y es 0, 1, 2 o 3, a condición de que al menos uno de x e y sea distinto de 0; cada R es independientemente alquilo C_{1-24} , aralquilo C_{7-18} o alquilo C_{4-24} sustituido con uno o más hidroxilos o interrumpido por uno o más átomos de oxígeno, o dos grupos R adyacentes junto con los carbonos a los que están unidos forman un anillo carbocíclico no aromático de 6 a 8 miembros, anillo carbocíclico no aromático que está opcionalmente sustituido con alquilo C_{1-4} , hidroxilo o alcoxi;

en donde al menos un átomo de carbono adyacente al nitrógeno de la amina está sin sustituir;

y

ii) del 10 al 90 % en peso de una diarilamina alquilada que comprende una o más difenilaminas alquiladas de fórmula X:



en donde x' es 1 o 2 e y' es 0, 1 o 2 y cada R'' independientemente entre sí es alquilo C_{1-24} , y en donde la mezcla de b) está presente en una cantidad superior al 5 % en peso, hasta el 50 % en peso, basándose en el peso de la mezcla maestra o el concentrado de composición de aceite lubricante.

10. La mezcla maestra o el concentrado de composición de aceite lubricante de acuerdo con la reivindicación 9, en donde la hidroxidiarilamina alquilada es de fórmula V.

11. La mezcla maestra o el concentrado de composición de aceite lubricante de acuerdo con la reivindicación 9, en donde x es 0 o 1 e y es 1, 2 o 3 y cada R es independientemente alquilo C_{1-24} .

12. La mezcla maestra o el concentrado de composición de aceite lubricante de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el aceite lubricante comprende una o más materias primas base hidrocarbonadas.