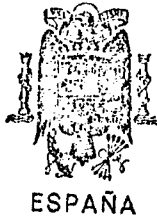


(19) ES	(11) NUMERO 1468339	(10) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 30.3.78	



PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO 788.213	18.4.77	EE.UU.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C09K15/02, 15/24	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION "UN METODO DE PREPARAR UN MEDIO ORGANICO RESISTENTE A LA OXIDACION"
--

(71) SOLICITANTE (S) MOBIL OIL CORPORATION (File: F-9420)
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 150 East 42nd Street, Nueva York, Nueva York 10017, Estados Unidos de América
--

(72) INVENTOR (ES) Milton Braid

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 68.299)
--

1

FUNDAMENTO DEL INVENTO

Campo del invento

Esta solicitud se dirige a composiciones que tienen excelentes características antioxidantes, que comprenden medios orgánicos normalmente susceptibles a la oxidación, tales como aceites y grasas de viscosidad lubricante y otros diversos fluidos funcionales que incluyen fluidos hidrocarbonados minerales y sintéticos, también plásticos y cauchos, que contienen una cantidad suficiente para impartir propiedades antioxidantes en ellos, de una mezcla de ciertos complejos que contienen níquel-organoazufre en combinación con arilaminas y/o fenoles estéricamente impedidos y quinonas.

5

10

Descripción de la técnica anterior

Se sabe cómo emplear mezclas de compuestos que contienen azufre, por ejemplo diésteres de ácidos tiodicarbóxicos y fenoles estéricamente impedidos para estabilizar polímeros orgánicos frente a la exposición a la luz y al aire; patentes de EE.UU. 3.644.282 y 3.652.495. También se sabe cómo emplear arilaminas tales como fenilnaftilaminas como antioxidantes para aceites lubricantes y para diversos polímeros; patentes de EE.UU. 3.649.690, y 3.781.361. También se sabe cómo emplear compuestos de níquel, por ejemplo bis(estilbenoditiolato)-níquel como un antioxidante para materiales plásticos; patente británica 1.263.910 (1972).

15

20

25

10038

RESUMEN DEL INVENTO

Sin embargo, esta solicitud se dirige al descubrimiento consistente en que se proporcionan composiciones de características antioxidantes mejoradas cuando se combinan en cantidades apropiadas una mezcla de ciertos complejos de organo-níquel y/o arilaminas, fenoles estéricamente impedidos, quinonas o sus mezclas.

La solicitud se dirige por lo tanto a composiciones que comprenden una proporción principal de un medio orgánico normalmente susceptible a la oxidación y una proporción menor suficiente para impartirle propiedades antioxidantes de una mezcla soluble en ella, que consiste esencialmente en un complejo de níquel que contiene organo-azufre como se ha descrito en la presente memoria en combinación con una arilamina y/o un fenol estéricamente impedido y/o una quinona.

Por consiguiente, esta solicitud se dirige más particularmente a una composición lubricante que comprende una cantidad principal de una base lubricante y una cantidad menor eficaz para estabilizar dicha composición frente a la degradación oxidante de un complejo de níquel seleccionado del grupo que consiste en tiobis-alcoholifenolatos de níquel, tiobis-alcoholifenol-fenolatos de níquel y complejos de aminas de tiobis-alcoholifenolatos de níquel en los que sus grupos alcoholilo tienen de 1 a aproximadamente

1 - 30 átomos de carbono en combinación con los co-aditivos antes citados.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES ESPECIFICAS

5 Los complejos de níquel de acuerdo con el invento descrito en la presente memoria son particularmente eficaces frente a la degradación oxidante de dichos medios orgánicos como, por ejemplo, aceites de viscosidad lubricante, y otros medios lubricantes y/o fluidos funcionales tales como aceites lubricantes hidrocraqueados, aceites hidráulicos, 10 aceites minerales o sintéticos o sus fracciones, aceites de automóviles, lubricantes para engranajes, fluidos de transmisión, ceras, grasas y otras formas de composiciones lubricantes que requieren normalmente la presencia de un antioxidante para evitar y/o inhibir el efecto degradante de la oxidación. 15

Los complejos de níquel que contienen organoazufre y los coaditivos, es decir, arilaminas, fenoles estéricamente impedidos, quinonas o sus mezclas pueden emplearse eficazmente en cualquier cantidad que sea suficiente para 20 impartir a las composiciones descritas en la presente memoria el grado deseado de protección antioxidante. En muchos casos, el complejo de níquel se emplea eficazmente en una cantidad de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5% en peso, y preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 25 0,1 a aproximadamente 2% en peso del peso total de por ejem

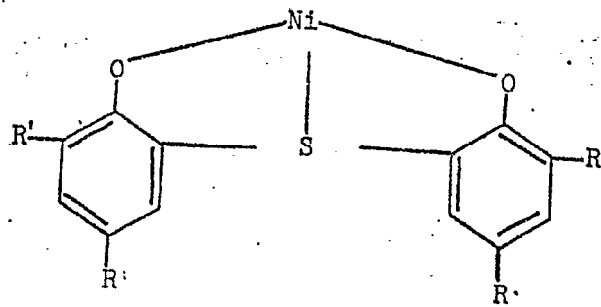
1 - plo una composición lubricante. La expresión "complejo de
níquel", como se emplea en la presente memoria se intenta
también que incluya compuestos de níquel que tienen una for-
mación de anillo de quelato. Las arilaminas, los fenoles es-
5 téricamente impedidos y las quinonas pueden emplearse cada
uno eficazmente en las mismas relaciones en peso que el com-
plejo de níquel, es decir desde aproximadamente 0,01 hasta
aproximadamente 5% en peso de cada uno, y preferiblemente
desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2% en peso de
10 cada uno, del peso total de las composiciones descritas.
Por consiguiente, las composiciones de acuerdo con el pre-
sente invento pueden contener desde aproximadamente 0,04
hasta aproximadamente 20% en peso de la combinación aditiva
del complejo de organo-níquel, arilamina, fenol estéricamente
15 impedido o quinona y desde aproximadamente 0,04 hasta 10%
en peso del complejo de níquel y una arilamina, fenol esté-
ricamente impedido o quinona. Sin embargo, las composicio-
nes contienen preferiblemente desde aproximadamente 0,5 has-
ta 2,5 a 1% en peso del complejo de níquel a arilamina, fe-
20 nol estéricamente impedido, o quinona en una base molar y
preferiblemente desde 0,5-1,5 a 1.

Como se ha indicado antes, los complejos de ní-
quel que contienen azufre orgánico pueden incorporarse en
medios lubricantes que incluyen aceites base minerales y
25 sintéticos de viscosidad lubricante y/o grasas en las que

1 se emplean como vehículos cualesquiera de los aceites antes
mencionados. Por lo tanto, los aceites sintéticos pueden
también protegerse eficazmente frente a la degradación oxi-
dante o pueden también emplearse en combinación con aceites
5 minerales, o vehículos de grasas. Los vehículos sintéticos
típicos incluyen poliisobutileno, polibutenos, polidecenos
hidrogenados, polipropilenglicol, polietilenglicol, ésteres
de trimetilol-propano, ésteres de neopentil y pentaeritri-
ta, sebacato de di(2-etilhexilo), adipato de di(2-etilhexi-
10 lo), ftalato de dibutilo, fluorocarbonos, ésteres de silica
tos, silanos, ésteres de ácidos que contienen fósforo,
ureas líquidas, derivados de ferroceno, aceites minerales
hidrogenados, polifenoles de tipo de cadena, siloxanos y si-
liconas (polisiloxanos), éteres difenílicos sustituidos con
15 alcoholo tipificados por un éter de bis(p-fenoxi-fenilo)
sustituido con alcoholo, éter fenoxi-fenílico, etc.

Particularmente los complejos de níquel que con-
tienen azufre orgánico deseables de acuerdo con el presente
invento incluyen tiobisfenolatos de níquel, tiobisfenol-fe-
20 nolatos de níquel, (tiobisalcoholifenolato)-alcoholamina-ní-
quel, (tiobis-alcoholifenolato)-arilamina-níquel.

Pueden emplearse tiobis-alcoholifenolatos de ní-
quel que tienen por ejemplo, la estructura:

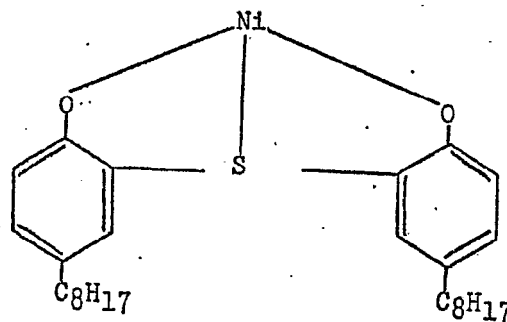


I

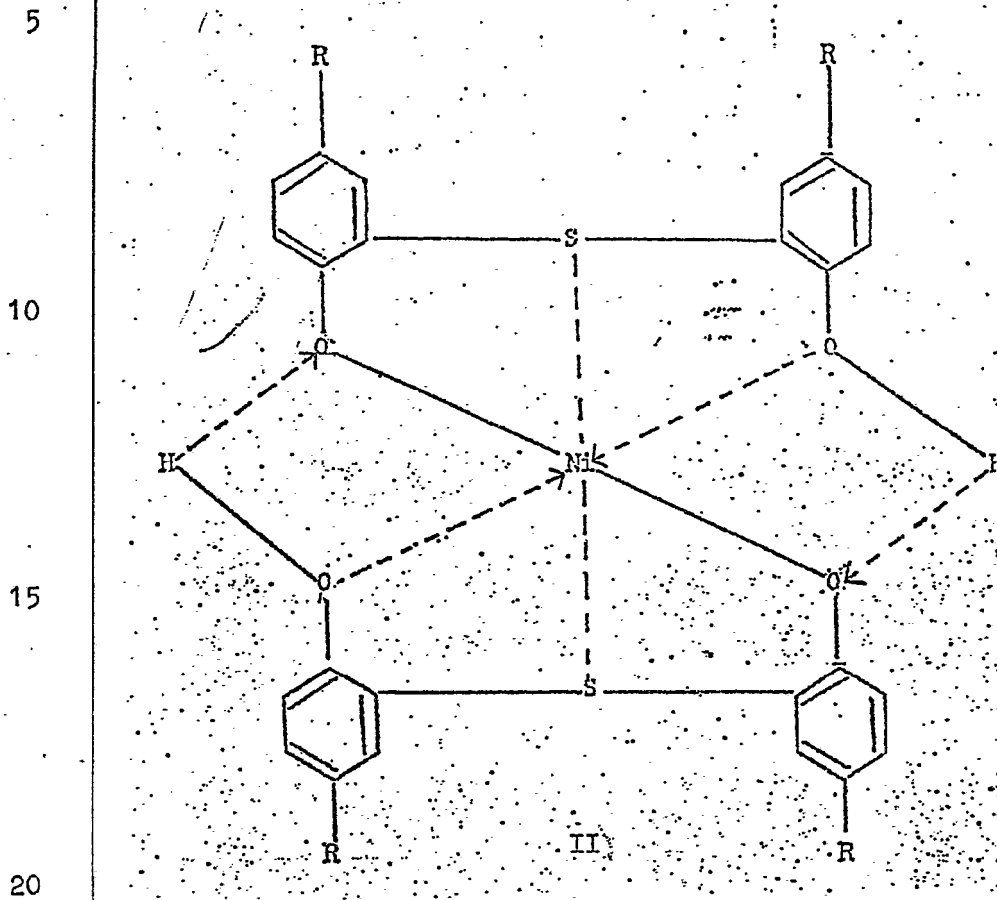
10 en la que R' es hidrógeno o un grupo alcoholo primario o secundario que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, y R es un grupo alcoholo que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono en el que los átomos de hidrógeno del carbono unido al anillo han sido sustituidos por grupos metilo (CH₃) o grupos alcoholo superior (por ejemplo, C₈H₁₇).

15 Representativo de los tiobis-fenolatos de níquel es un tiobis-alcoholifenolato de níquel, 2,2'-tiobis-(4-t-octil)fenolato de níquel, que tiene dicha estructura en la que R' es C₈H₁₇, 1,1,3,3-tetrametilbutilo u otro isómero de 1,1-dimetilhexilo.

20



1 Pueden emplearse en el presente invento tiobis-alcoholifenol-fenolatos de níquel que tienen, por ejemplo, la estructura:



en la que R es un grupo alcoholilo que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono.

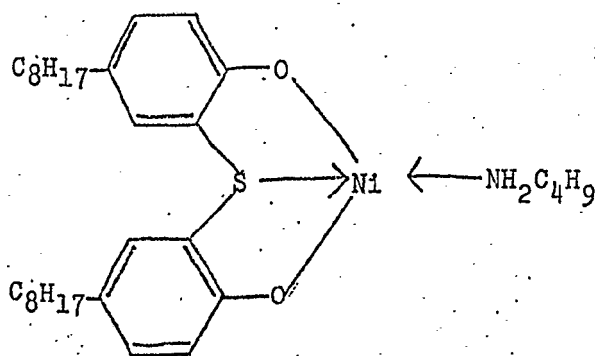
Representativo de los tiobis-alcoholifenol-fenolatos de níquel es 2,2'-tiobis-(4-t-octil)-fenol-fenolato de

1 níquel que tiene la estructura II anterior en la que R es C_8H_{17} , 1,1,3,3-tetrametilbutilo u otro grupo 1,1-dimetilhexil-alcoholo.

5 La estructura II puede convertirse en ciertos disolventes tales como etanol, metanol, 2-propanol y acetona en la estructura I con la extrusión de tiobis-alcoholifenol.

Representativo del tiobis-alcoholifenolato de níquel y alcoholaminas es $[2,2'-tiobis-(4-terc-octilfenolato)]-n-butilamina-níquel que tiene la estructura:$

10



15

20 y su homólogo $[2,2'-tiobis-(4-terc-octilfenolato)]-n-octilamina-níquel y su análogo $[2,2'-tiobis-(4-terc-octilfenolato)]-piridina-níquel.$$

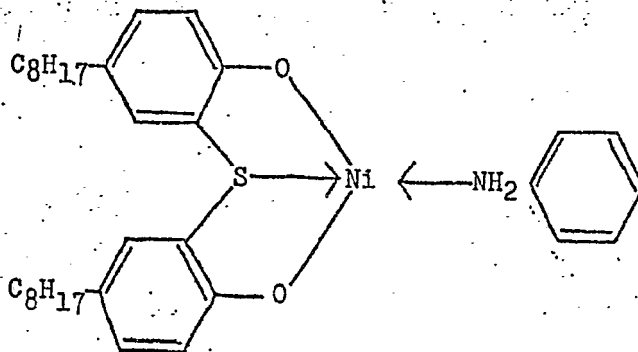
Representativo de otros complejos de tiobis-alcoholifenolato de níquel-amina es el tiobis-alcoholifenolato de níquel-anilina, $[2,2'-tiobis-(4-terc-octilfenolato)]-anilina-níquel que tiene la estructura:$

25

10038

1

5



10

15

20

Las arilaminas empleadas en el presente invento se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en las siguientes: N-fenil-1-naftilamina; N-(4'-t-octilfenil)-1-naftilamina; N-fenil-2-naftilamina; 4,4'-tiobis(N-fenil-1-naftilamina); 1,1'-tiobis(N-fenil-2-naftilamina); difenilamina; 4,4'-di-t-octildifenilamina; dinaftilamina; 4-decoxidifenilamina; fenotiazina. Especialmente preferidas son fenil-naftilaminas tales como N-fenil-1-naftilamina, N-(4-t-octilfenil)-1-naftilamina y N-fenil-2-naftilamina. Sin embargo, se ha de entender que esto no es una lista limitada y puede emplearse cualquier arilamina apropiada de las descritas antes. Para fines de esta solicitud ha de entenderse que el término arilaminas se entiende que incluye arilaminoquinonas, arilaminohidroquinonas y fenotiazinas.

25

Cualquier compuesto fenólico estéricamente impedido adecuado pueden emplearse en el presente invento. Son

1 -preferidos los seleccionados de la lista no exhaustiva si-
guiente: 2,6-di-t-butil-p-cresol; 4,4'-metilen-bis-(2-6-di-
-t-butil-m-cresol); 4,4'-butil-inden-bis-(6-t-butil-m-cre-
sol); 4,4'-metilenbis-(2,6-di-t-butilfenol); 2,6-di-t-butil
5 fenol, y 4,4'-butilidinbis-(2,6-di-t-butil-fenol); 2,4,6-
-tri-t-butilfenol. Especialmente preferido es 4,4'-metilen-
bis-(2,6-di-t-butilfenol).

Las quinonas o hidroquinonas adecuadas incluyen
2-feniltioquinona, 2,5-bisfeniltioquinona, alcoholtiohidro-
10 quinonas descritas en la patente de EE.UU. 2.738.331, 2,5-
-bis-t-octilaminobenzoquinona, 2,5-bis-dibutilaminoquinonas
y otras aminoquinonas, naftoquinonas o uno de sus derivados
sustituídos, como se ha descrito en la patente de EE.UU.
3.445.391.

15 Con el fin de evaluar la eficacia de las composi-
ciones que comprenden los complejos de níquel que contienen
organoazufre en combinación con arilaminas y/o fenoles esté-
ricamente impedidos o quinonas como se ha descrito en el
presente invento, se ensayaron los aditivos identificados
20 en las tablas siguientes de acuerdo con los procedimientos
de evaluación siguientes (las aminas, los fenoles estérica-
mente impedidos, las quinonas y los complejos de níquel a
menos que se indique otra cosa eran generalmente comercia-
les).

25

10038

1

Ensayo de oxidación catalítica

5

Una muestra de lubricante base se coloca en una estufa a una temperatura deseada. Presente en la muestra están los metales siguientes, bien conocidos para catalizar la oxidación orgánica o materiales de construcción empleados comúnmente.

10

- a. 100,62 cm² de alambre de hierro limpiado con chorro de arena
- b. 5,03 cm² de alambre de cobre pulido
- c. 5,61 cm² de alambre de aluminio pulido y
- d. 1,067 cm² de superficie de plomo pulida.

Se pasó aire seco a través de la muestra a un caudal de aproximadamente 5 litros por hora.

15

Un grupo de aditivos (tabla 1) se ensayó en un aceite mineral disolvente refinado. Se ensayó un segundo grupo (tablas 2 y 3) en presencia de un lubricante sintético que comprende un éster de pentaeritrita preparado a partir de una mezcla de ácidos monocarboxílicos de C₅-C₉ o C₅ y C₉. El primer grupo (tabla 1) se ensayó a 163°C con un tratamiento con aire durante 40 horas y el segundo grupo (tablas 2 y 3) se ensayó a 232°C con un tratamiento con aire durante 24 horas. Se observan las muestras para el aumento de acidez (NN) y viscosidad cinemática (VG) antes y después del tratamiento, la pérdida en peso de la muestra de plomo y la cantidad relativa de lodo visual. Los resultados se recogen en dichas tablas 1, 2 y 3 respectivamente.

25

10038

TABLA 1

Ensayo de oxidación catalítica 40 H, 163°C
en material base de aceite mineral (1)

Ej.	Aditivo	Complejo de níquel concentrado, % en peso	Co-aditivo concentrado, % en peso	Δ NN	Δ VC, %	Aceite oxidado, pérdida de mg	Iodo
1	Ninguno	-	-	17 17,8	334 202	66 171,3	Espeso Ligero
2	2,2'-tiobis-(4-t-octilfenolato)-n-butilamina-níquel	2 1 0,5	- - -	11,8 4,64 3,70	46 19 14	2,3 1,3 1	Espeso Espeso Espeso
3	Ej. 2 + Co-aditivo N-4'-t-octilfenil)-1-naftilamina	1	1	0,61	9	0,1	Nada
4	Ej. 2 + Co-aditivo PAN (N-fenil-1-naftilamina)	2 1 0,5	0,5 0,5 0,5	0,49 0,71 4,44	13 14 19	0,2 0,1 0,3	Trazas Espeso Espeso
5	Ej. 2 + Co-aditivo 4,4'-di-t-octildifenilamina	2 1 0,5	1 1 1	3,86 3,57 3,16	21 21 13	0,2 0,2 0,6	Trazas Espeso Espeso
6	Ej. 2 + Co-aditivo 4,4'-di-t-octildifenilamina	2 1	0,5 0,5	2,87 5,22	23 18	0,3 0,3	Trazas Espeso

TABLA 1
(continuación)

Ensayo de oxidación catalítica 40 H, 163°C
en material base de aceite mineral (1)

Ej.	Aditivo	Complejo de níquel concentrado, % en peso	Co-aditivo concentrado, % en peso	ΔNW	Aceite oxidado		
					ΔVC, %	mg pérdida de Pb	Iodo
7	Ej. 2 + Co-aditivo 2,6-di-t-butil-4-metilfenol	2	0,5	8,06	55	0,6	Espeso
			0,5	6,03	28	0,7	Espeso
			0,5	6,45	27	0,7	Espeso
8	Ej. 2 + Co-aditivo 4,4'-metilfen-bis-2,6-di-t-butilfenol	2	0,5	7,56	49	0,2	Moderado
		1	0,5	8,19	32	0,4	Espeso
		0,5	0,5	6,54	36	0,8	Espeso
9	Ej. 2,2'-tiobis-(4-t-octilfenolato)-n-octilamina-níquel	2	-	5,8	27	5,8	Espeso
		1	-	5,5	21	44,4	Espeso
		0,5	-	4,98	14	6,3	Espeso
10	Ej. 9 + Coaditivo PAN	2	0,5	1,6	25	0,3	Moderado
		1	0,5	5,2	30	0,1	Espeso
		0,5	0,5	8,4	37	1,7	Espeso

(1) El material base se caracterizó por una viscosidad de 4,95 centipoises a 99°C.

TABLA 2

Ensayo de oxidación catalítica
24 H, mezclas de éster, 232°C

Ej.	Aditivo	Complejo de níquel concentrado, % en peso	Co-aditivo concentrado, % en peso	Δ NN	Δ VC, %	Aceite oxidado, pérdida de mg	Lodo
1	Ninguno	-	-	8,25	586	13,7	Trazas
2	2,2'-tiobis-(4-t-octilfenolato)-n-butilamina-níquel	2	-	6,6	107	14,7	Nada
1		-	8,9	127	9,6	Nada	
0,5		-	7,9	383	10	Trazas	
3	N-fenil-1-naftilamina	-	2	3,6	82	0,2	Ligero
		-	1	4,1	97	0,4	Ligero
4	Mezcla del ej. 2 + coaditivo del ej. 3 2:1 (p/p)	2	1	2,96	60	1	Trazas
		1	0,5	3,99	54	2,8	Nada
5	Mezcla del ej. 2 + co-aditivo del ej. 3 1:1 (p/p)	1,5	1,5	2,7	33	1,1	Moderado
		0,75	0,75	4,4	78	2,2	Nada
		0,375	0,375	2,7	48	2,5	Trazas
6	Mezcla del ej. 2 + co-aditivo del ej. 3 1:1 (p/p)	0,5	0,5	3,3	80	0,6	Trazas
		1	1	3,7	59	1,1	Espeso
7	Ej. 4 + co-aditivo 4,4'-di-t-octildifenilamina	1	1	2,6	51	0,9	Nada
		0,5	1	3,8	77	1,0	Trazas

TABLA 2
(continuación)

Ensayo de oxidación catalítica
24 H, mezclas de éster, 232°C

Ej.	Aditivo	Complejo de níquel concentrado, % en peso	Co-aditivo concentrado, % en peso	Δ NN	Δ VC, %	Aceite oxidado, pérdida de Pb mg	Lodo
8	Ej. 5 + Co-aditivo 4,4'-di-t-octildifenilamina	1 0,75 0,37	1 1 1	4,1 2,4 3,6	68 49 78	0,7 1,2 1	Trazas Nada Trazas
9	Mezcla del ej. 5 + coaditivo 4,4'-di-t-octildifenilamina	1 0,5 0,25	1 0,5 0,25	2,4 4,9 4,1	46 56 114	2 1,7 1,2	Trazas Trazas Trazas
10	Ej. 2 + coaditivo N-(4'-t-oc-tilfenil)-1-naftilamina	1	0,5	5,53	60	0,6	Nada
11	Ej. 2 + coaditivo N-(4'-t-oc-tilfenil)-1-naftilamina	0,5	1	5,06	120	0,6	Nada
12	Ej. 2 + co-aditivo N-(4'-t-oc-tilfenil)-1-naftilamina	0,5	0,5	5,04	125	0,8	Nada
13	Ej. 2 + co-aditivo 4-decoxi-di-fenilamina	1	2	4,52	73	0,9	Trazas
14	PTZ (fenotiazina)	2 1	- -	2,97 5,09	63 70	0 0,3	Espeso Espeso

TABLA 2
(continuación)

Ensayo de oxidación catalítica
24 h, mezclas de éster, 232°C

Ej.	Aditivo	Complejo de níquel concentrado, % en peso	Co-aditivo concentrado, % en peso	Δ NN	Δ VC, %	Aceite oxidado, pérdida de Pb mg	Lodo
15	Ej. 2 + co-aditivo del ej. 14	2 1	1 1	2,65 2,18	57 58	1,4 2	Trazas Moderado
16	Ej. 2 + co-aditivo del ej. 14	2 1	0,5 0,5	3,05 3,07	50 49	3,3 1,8	Trazas Nada
17	Ej. 2 + co-aditivo 4,4'-metil enbis-2,6-di-t-butilfenol	2 1	2 2	3,59 4,12	52 73	1,4 2,2	Nada Nada
18	Ej. 2 + co-aditivo 4,4'-metil enbis-2,6-di-t-butilfenol	2 1	1 1	3,76 4,10	55 76	1,4 2,3	Trazas Trazas

TABLA 3

Ensayo de oxidación catalítica
24 H, mezclas de éster, 232°C

Ej.	Aditivo	Complejo de níquel concentrado, % en peso	Co-aditivo concentrado, % en peso	Δ NN	Δ VC, %	Aceite oxidado, pérdida de Pb, mg	Todo
1	Ninguno	-	-	8,25	586	13,7	Trazas
2	[2,2'-tiobis-(4-t-octilfenolato)]-n-butilamina-níquel	2 1 0,5	-	6,6 8,9 7,9	107 127 383	14,7 9,6 10	Nada Nada Trazas
3	Ej. 2 + co-aditivo 2,5-bis-t-octilaminobenzoquinona	2 1	0,5 0,5	5,6 7,3	57 62	1,4 3,7	Trazas Trazas
4	Ej. 2 + co-aditivo de 2-fenil-tiobenzoquinona	2 1	0,5 0,5	7,5 7,6	57 68	2,4 0,7	Trazas Trazas
5	[2,2'-tiobis-(4-t-octilfenolato)]-n-octilamina-níquel	2 1	- -	3,7 3,8	54 72	0,7 1	Trazas Trazas
6	N-fenil-1-naftilamina	- -	2 1	3,6 4,1	82 97	0,2 0,4	Ligero Ligero
7	Ej. 5 + co-aditivo del ej. 6	2 1	1 1	2,1 2,2	43 34	1,4 2,5	Trazas Nada
8	Ej. 5 + co-aditivo del ej. 6	2 1	0,5 0,5	3,2 3,5	45 54	0,4 1,1	Nada Nada

TABLA 3
(continuación)

Ensayo de oxidación catalítica
24 H, mezclas de éster, 232°C

Ej.	Aditivo	Complejo de níquel concentrado, % en peso	Co-aditivo concentrado, % en peso	Δ NN	Aceite oxidado		Iodo
					Δ VC, %	pérdida de Pb, mg	
9	2,2'-tiobis-(4-t-octilfenolato)-piridin-níquel	2	-	3,4	74	0,4	Nada
		1	-	5,1	108	0,7	Nada
10	2,2'-tiobis-(4-t-octilfenolato)-anilin-níquel	2	-	2,2	72	1,6	Trazas
		1	-	3,6	137	2,6	Trazas
		0,5	-	2,3	54	3,4	Trazas
11	Ej. 10 + co-aditivo del ej. 6	2	1	2,1	93	2,9	Trazas
		1	1	2,7	59	3,3	Trazas
12	Ej. 10 + co-aditivo del ej. 6	2	0,5	1,6	53	2,2	Trazas
		1	0,5	2,7	66	4	Trazas
13	4,4'-di-t-octildifenilamina	4	-	4,55	159	10,9	Nada
		2	-	4,57	107	4,4	Nada
		1	-	8,58	247	6,3	Nada
14	Ej. 10 + co-aditivo del ej. 13	2	1	1,5	58	1,6	Trazas
		1	1	1,95	57	1,1	Trazas
15	Ej. 10 + co-aditivo N-(4'-t-octilfenil)-1-naftilamina	2	1	0,96	55	1,3	Trazas
		1	1	1,8	55	2,3	Trazas

TABLA 3
(continuación)

Ensayo de oxidación catalítica
24 H, mezclas de éster, 232°C

Ej.	Aditivo	Complejo de níquel concentrado, % en peso	Co-aditivo concentrado, % en peso	Δ NN	Δ VC, %	Aceite oxidado, pérdida de Pb, mg	Lodo
16	2,2'-tiobis-(4-t-octil)-fenol-fenolato de níquel	2	-	4,19	92	1,3	Nada
		1	-	4,98	119	1,4	Nada
		0,5	-	3,87	100	1,3	Trazas
17	Ej. 16 + co-aditivo del ej. 6	2	1	1,55	45	2,6	Nada
		1	1	2,9	49	3,9	Nada
18	Ej. 16 + co-aditivo del ej. 6	2	0,5	2,55	54	2	Nada
		1	0,5	4,39	74	3,7	Nada
19	Ej. 16 + co-aditivo del ej. 13	2	1	1,61	66	1,9	Nada
		1	1	3,73	87	1,4	Nada
		0,5	1	2,68	69	0,5	Nada
20	Ej. 16 + co-aditivo del ej. 13	2	1	2,98	68	1,2	Nada
		1	1	4,4	90	1,9	Nada
		0,5	1	3,71	88	1,3	Nada
21	Ej. 16 + co-aditivo N-(4'-t-octilfenil)-1-naftilamina	2	1	2,39	60	3,1	Nada
		1	1	4,54	63	2,4	Nada
		0,5	1	7,97	77	2,1	Nada
22	Ej. 16 + co-aditivo N-(4'-t-octilfenil)-1-naftilamina	2	0,5	3,41	67	3	Nada
		1	0,5	2,62	34	2,1	Nada
		0,5	0,5	3,75	92	1,8	Nada

TABLA 3
(continuación)

Ensayo de oxidación catalítica
24 H, mezclas de éster, 232°C

Ej.	Aditivo	Complejo de níquel concentrado, % en peso	Co-aditivo concentrado, % en peso	ΔNN	ΔVC , %	Aceite oxidado		Lodo
						Pérdida de Pb, mg	Estado	
23	Ej. 16 + co-aditivo del ej. 6 + co-aditivo del ej. 13	2 1 0,5	2(1) 2(1) 2(1)	1,79	48	1,8	Trazas	
				3,58	70	2,2	Nada	
				3,47	81	3,1	Nada	
24	Fenotiazina	2 1	- -	2,97	63	0	Espeso	
				5,09	70	0,3	Espeso	
25	Ej. 16 + co-aditivo del ej. 24	2 1 0,5	1 1 1	2,57	65	1,1	Nada	
				3,14	59	1,3	Nada	
				3,46	44	0,5	Espeso	
26	2,2'-tiobis-(4-t-octil)-fenolato de níquel (ej. 16 convertido en 2-propenol)	2 1	- -	4,3	87	0,5	Trazas	
				5,5	137	1,2	Nada	
27	Ej. 26 + co-aditivo del ej. 6	2 1 0,5	1 1 1	2,8	76	0,1	Ligero	
				2,7	51	0	Nada	
				2,6	50	0	Nada	
28	Ej. 26 + co-aditivo del ej. 6	2 1 0,5	0,5 0,5 0,5	2,9	62	0,1	Nada	
				3,7	66	0	Nada	
				4,2	98	0	Nada	
29	Ej. 16 convertido parcialmente en ej. 26 en acetona	2 1	- -	5,4	160	2,4	Nada	
				5,3	103	1,5	Nada	

TABLA 3
(continuación)

Ensayo de oxidación catalítica
24 H, mezclas de éster, 232°C.

Ej.	Aditivo	Complejo de níquel concentrado, % en peso	Co-aditivo concentrado, % en peso	ΔNN	%	Aceite oxidado	
						ΔVC , pérdida de Pb	mg
30	Ej. 29 + co-aditivo del ej. 6	1	0,5	3	62	3,6	Nada

(1) La solución de ensayo contiene 1% en peso cada uno de los co-aditivos del ejemplo 6 y del ejemplo 13.

1 Los resultados anteriores indican que los aditi-
vos de este invento son útiles para evitar la descomposición
oxidante de los fluidos orgánicos y otros medios orgánicos.
Después de exposición a temperatura elevada y aire durante
5 largos períodos de tiempo, los aceites minerales no inhibi-
dos son especialmente susceptibles a la oxidación. La adi-
ción de una pequeña cantidad de las nuevas composiciones de
este invento reduce su deterioración significativamente.
Adicionalmente, los complejos de níquel funcionan como agen-
10 tes antilodos; véase tabla 3, ejemplos 6, 7 y 8 ó 24 y 25,
PAN o fenotiazina solos tienen lodo visible pero PAN o feno-
tiazina más un complejo de organo-níquel de acuerdo con el
presente invento tienen poco o ninguno. Estas composiciones
pueden contener otros aditivos que proporcionan una varie-
15 dad de características adicionales tales como detergentes,
agentes para hiperpresiones, sustancias para rebajar la tem-
peratura de congelación, agentes de estabilidad adicional,
agentes de control de la viscosidad y similares.

20 Este invento ha sido descrito respecto a los ejem-
plos específicos, aunque el alcance del invento no está li-
mitado a ellos.

1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un método de preparar un medio orgánico resistente a la oxidación que comprende añadir a dicho medio orgánico una mezcla de aditivos antioxidantes que comprende (i) un complejo de níquel que contiene azufre seleccionado de tiobis-alcoholifenolatos de níquel, tiobis-alcohol-fenol-fenolatos de níquel y complejos de amina de tiobis-alcoholifenolatos de níquel en los que los grupos alcoholilo tienen de 1 a 30 átomos de carbono, en combinación con (ii) un co-aditivo que es una arilamina, un fenol estéricamente impedido y/o una quinona, en la que la relación en peso del complejo de níquel a la arilamina, fenol estéricamente impedido y/o quinona es de 0,01:1 a 5,0:1.

15

20

2ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que el co-aditivo (ii) es una arilamina seleccionada de N-fenil-1-naftilamina; N-fenil-2-naftilamina; N-(4-t-octilfenil)-1-naftilamina; 4,4'-tiobis-(N-fenil-1-naftilamina); 1,1'-tiobis-(N-fenil-2-naftilamina); 4,4'-di-t-octil-difenilamina; difenilamina; trifenilamina;

25

27038

1 - dinaftilamina y fenotiazina.

3ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 2ª, en el que la arilamina es N-fenil-1-naftilamina.

5 4ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 2ª, en el que la arilamina es fenotiazina.

5ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 2ª, en el que la arilamina es 4,4'-di-t-octildifenilamina o decosidifenilamina.

10 6ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que el co-aditivo (ii) es un fenol estéricamente impedido seleccionado de 2,6-di-t-butil-p-cresol; 4,4'-metilenbis-(2,6-di-t-butil-m-cresol); 4,4'-butilidenbis(6-7-butil-m-cresol); 4,4'-metilenbis(2,6-di-t-butilfenol); 2,6-di-t-butilfenol y 15 4,4'-butildinbis-(2,6-di-t-butilfenol).

7ª.- Un método de la reivindicación 6ª, en el que el fenol estéricamente impedido es 4,4'-metilenbis-(2,6-di-t-butilfenol).

20 8ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en el que el co-aditivo (ii) es una quinona seleccionada de 2,5-bis-t-octilaminobenzoquinona, 2,5-bis-t-butilaminobenzoquinona, 2-feniltiobenzquinona, 2,5-bisfeniltiobenzquinona, 2,5-bis-4-octilfeniltiobenzquinona y 2,5-bis-t-octiltioidroquinona.

25 9ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación

1 8ª, en el que la quinona es 2-feniltiobenzoquinona.

10ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 8ª, en el que la quinona es 2,5-bis-t-octilaminobenzoquinona.

5 11ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, en el que el complejo de níquel (i) es 2,2'-tiobis-(4-t-octil)fenol-fenolato de níquel.

10 12ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, en el que el complejo de níquel (i) es (2,2'-tiobis-(4-terc-octilfenolato)-n-butyl amina-níquel.

15 13ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, en el que el complejo de níquel (i) es 2,2'-tiobis(4-t-octil)fenolato de níquel.

14ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, en el que el complejo de níquel (i) es (2,2'-tiobis-(4-t-octilfenolato))-n-octilamina-níquel.

20 15ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, en el que el complejo de níquel (i) es (2,2'-tiobis-(4-t-octilfenolato))anilina-níquel.

25 16ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, en el que el complejo

1 - de níquel (i) es (2,2'-tiobis-(4-t-octilfenolato))piridin
-níquel.

5 17^a.- Un método de acuerdo con la reivindica-
ción 1^a, en el que el complejo de níquel (i) se seleccio-
na de 2,2'-tiobis-(4-t-octil)fenol-fenolato de níquel;
(2,2'-tiobis-(4-t-octil-fenolato))-anilina-níquel y 2,2'-
-tiobis-(4-t-octil)-fenolato de níquel y el co-aditivo
(ii) es una arilamina seleccionada de N-fenil-1-naftilami-
na, 4,4-di-t-octildifenilamina, N-(4'-t-octilfenil)-1-naf-
10 tilamina y fenotiazina.

15 18^a.- Un método de acuerdo con la reivindicación
17^a, en el que el medio orgánico es un aceite de viscosi-
dad lubricante, una grasa, un aceite combustible, un acei-
te hidrocraqueado, un aceite hidráulico, un aceite mineral
o una de sus fracciones, un lubricante para engranaje, un
15 fluido de transmisión, o una cera.

19^a.- Un método de acuerdo con la reivindicación
17^a, ó 18^a, en el que la cantidad del complejo de níquel
(i) en la composición es de 0,01 a 5% en peso.

20 20^a.- Un método de acuerdo con la reivindicación
17^a ó 18^a, en el que la cantidad del complejo de níquel
(i) en la composición es de 0,1 a 2% en peso.

25 21^a.- Un método de acuerdo con una cualquiera
de las reivindicaciones 17^a a 20^a, en el que la cantidad
del co-aditivo (ii) en la composición es de 0,01 a 5% en

1 - peso.

22^a.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 17^a a 20^a, en el que la cantidad del co-aditivo (ii) en la composición es de 0,1 a 2% en peso.

23^a.- Un método de preparar un medio orgánico resistente a la oxidación.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30. MAR 1978

P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poder.

15

20

25

27038

F C M