

14 MAR 1951

P - 15.646

Case 826

14 M



234133

234133

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR UNA SUSTANCIA ORGANICA CONTRA LA DETERIORACION OXIDATIVA".

- o - o - o - o - o - o - o - o - o - o - o - o - o - o - o -

Esta invención se refiere a la estabilización de sustancias orgánicas que tienden a deteriorarse durante su almacenamiento o durante su uso debido a oxidación o a otras reacciones.

5

La invención es particularmente aplicable a la estabilización de las grasas, ya sean éstas sintéticas o ya procedan del petróleo. Las grasas sintéticas se denominan generalmente grasa a base de litio, grasa a



234133

base de sodio, grasa a base de calcio, grasa a base de bario, grasa a base de estroncio, grasa a base de aluminio, y análogos. Estas grasas son geles sólidos o semi-sólidos y, en general, se preparan mezclando aceites minerales o

5 sintéticos con jabones metálicos solubles en los hidrocarburos o sales de ácidos grasos superiores, tales como, por ejemplo: estearato de litio, estearato de calcio o naftenato de aluminio. La grasa puede contener agentes

10 espesantes, tales como, por ejemplo: sílice, negro de humo, poliacrilatos o talco. Otro tipo de grasa se prepara a partir de cera de petróleo oxidada mezclando ésta con la base saponificable y la cantidad apropiada del agente de saponificación deseado y tratando luego la mezcla resultante para producir una grasa. Otros tipos de grasas a

15 las cuales se puede aplicar el proceso de la presente invención son: la grasa de petróleo, la grasa de ballena, la grasa de lana y las grasas obtenidas de grasas no comestibles, de sebo, de desperdicios de los mataderos, y de materiales semejantes.

20 La presente invención es también particularmente aplicable a la estabilización de aceites lubricantes, incluyendo entre éstos los derivados del petróleo o los de procedencia sintética. Los lubricantes sintéticos incluyen tipos tan variados como los esterés alifáticos, los óxidos de polialquileno, las siliconas, los

25 esterés de los ácidos fosfórico y silícico, y los hidrocarburos muy sustituidos por fluor. De los esterés alifá-

14 MAR.



234133

ticos, el sebacato de di-(2-etilhexilo) se emplea en una escala comercial relativamente amplia. Otros ejemplos de esteres alifáticos son los azelatos de dialquilo, los suberatos de dialquilo, los pimelatos de dialquilo, los adipatos de dialquilo, y los glutaratos de dialquilo. Los óxidos polialcalinos y sus derivados son, por ejemplo, el óxido de poli-isopropileno, el diéter de óxido de poli-isopropileno y el diester de óxido de poli-isopropileno. Son ejemplos de siliconas la metil silicona y la metilfenil silicona y un ejemplo de los silicatos lo constituye el silicato de tetra-iso-octilo. Ejemplos típicos de los hidrocarburos muy fluorados son el aceite fluorado y los hidrocarburos perfluorados.

La invención se puede aplicar también a la estabilización de materiales grasos, incluyendo aquí la estabilización de las grasas y de los aceites comestibles, los cuales pueden ser de origen animal, vegetal o mineral, y que tienden a ponerse rancios especialmente durante periodos de almacenamiento largos anteriores a su uso. Son representantes típicos de las grasas y los aceites comestibles el aceite de linaza, el aceite de "menhaden" (Brenvoortia tyranniss, especie de sábal), el aceite de hígado de bacalao, el aceite de ricino, el aceite de oliva, el aceite de colza, el aceite de coco, el aceite de palma, el aceite de maíz, el aceite de sésamo, el aceite de cacahuete, la mantequilla, la grasa, la manteca de cerdo y el sebo de buey. Otros aceites y gra-



234133

5 sas que pueden ser tratados dentro de los límites de la presente invención son aquellos aceites y aquellas grasas que se han sometido previamente a diversos tratamientos, tales como soplado con aire, tratamiento por el calor, o hidrogenación.

10 El proceso de esta invención se puede aplicar, además, al tratamiento de cosechas por pulverización o rociado con objeto de preservar factores nutritivos accesorios tales como el caroteno, las vitaminas, varios ácidos grasos, o alcoholes. Otros materiales orgánicos que se deterioran durante su almacenamiento, durante su tratamiento y/o en su uso, y que se pueden estabilizar por el presente proceso son los combustibles para motores, tales como la gasolina sin saturar y las mezclas de gasolinas sin saturar y saturada, así como también el combustible para reactores, el aceite pesado, el aceite mineral, el "fuel oil", el aceite secante, las ceras, los plásticos, las resinas y el caucho. Estas sustancias son afectadas de modo adverso por el oxígeno, lo que trae como consecuencia la formación de gomas indeseables, decoloración y/u otros productos de reacción perniciosos.

25 El proceso de conformidad con la presente invención consiste en estabilizar una sustancia orgánica contra la deterioración oxidativa incorporando en ella una concentración estabilizante de un inhibidor elegido del grupo que forman el 2,4'-diaminodifenil

14 MAR



234133

éter y un sulfuro de 2,4'-diamino-difenilo.

5 En una realización específica de la presente invención se estabiliza una grasa sintética contra la deterioración oxidativa incorporando en ella de alrededor de 0,1 a alrededor de 5 %, en peso, de 2,4'-diaminodifenil éter.

10 Entre los 2,4'-diaminodifenil éteres apropiados para uso en la presente invención el inhibidor preferido es el 2,4'-diaminodifenil éter. Otros inhibidores de este grupo son los 2,4'-dialquilamino-difenil éteres. Generalmente es preferible que los grupos alquilo sean de configuración secundaria; esto es, que el grupo alquilo esté unido al átomo de nitrógeno en un átomo de carbono intermedio del grupo alquílico. Son ejemplos ilustrativos de esta clase el 2,4'-di-isopropilaminodifenil éter y los correspondientes 2,4'-di-sec.-alquil-aminodifenil éteres en los que los grupos alquilo contienen de 4 a 20 átomos de carbono.

20 Aunque los compuestos que contienen grupos alquilo secundario son los preferidos, se sobreentiende que se pueden emplear compuestos adecuados que contienen sustituyentes n-alquílicos, pero no necesariamente con resultados exactamente iguales. Compuestos ilustrativos de esta clase son el 2,4'-dimetilaminodifenil éter, el 2,4'-dietilaminodifenil éter y los 2,4'-dialquilaminodifenil éteres que contienen de 3 a 12 átomos de carbono en los grupos alquilo de cadena recta.



234133

En la realización de la presente invención en la cual la estabilización de la sustancia orgánica se efectúa con un sulfuro de 2,4'-diaminodifenilo, el inhibidor preferido consiste en sulfuro de 2,4'-diaminodifenilo.

5 Otros inhibidores ilustrativos de este grupo son los sulfuros de 2,4'-dialquilaminodifenilo, tales como sulfuro de 2,4'-di-isopropilaminodifenilo y los correspondientes sulfuros de 2,4'-di-sec.-alquilaminodifenilo que contienen de 4 a 20 átomos de carbono en el grupo alquilo.

10 En general, es preferible que el sulfuro de 2,4'-dialquilaminodifenil éter y el sulfuro de 2,4'-dialquilaminodifenilo, respectivamente, sea un compuesto simétrico; esto es, que los grupos alquilo sean de igual configuración e igual longitud de cadena. Sin embargo, en algunos casos los grupos alquílicos pueden ser
15 diferentes bien sea en el número de átomos de carbono o bien en su configuración, o bien en ambas cosas, y preferiblemente se escogen de entre los grupos alquílicos que anteriormente se han indicado específicamente.

20 Aunque los radicales unidos a los átomos de nitrógeno en el 2,4'-dialquilaminodifenil éter o en el sulfuro de 2,4'-dialquilaminodifenilo son preferiblemente grupos alquilo, se sobreentiende que en algunos casos uno de los sustituyentes, o los dos, unidos a los
25 átomos de nitrógeno o los dos sustituyentes puede ser alquenilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, arilo, alcari-
lo o aralquilo. Ejemplos típicos de inhibidores de este



234133

grupo son el 2,4'-dipropenilaminodifenil éter, el 2,4'-d ciclohexilaminodifenil éter y los sulfuros correspondientes.

5 De la descripción anterior se desprende que, de acuerdo con la presente invención, se pueden usar varios compuestos inhibidores diferentes. Sin embargo, se sobreentiende que los diferentes compuestos no son necesariamente de idéntica potencia. El compuesto específico a usar depende de la disponibilidad y/o
10 del coste de preparación y también de la eficacia en la sustancia orgánica particular a estabilizar. Queda entendido que se puede emplear una mezcla de compuestos, escogiéndose los compuestos particulares preferiblemente de entre los citados anteriormente de una ma-
15 nera específica. En algunos casos, se produce una mezcla de isómeros durante la fabricación del inhibidor y, cuando se desea, esta mezcla se usa como tal, con lo que se evita el tiempo y el gasto adicionales de separación de los componentes de la mezcla.

20 En general, el inhibidor se utilizará en una concentración comprendida entre 0,0001 % y 5 %, en peso de la sustancia orgánica. La concentración exacta a emplear dependerá de la sustancia orgánica particular a tratar. En la mayoría de los casos se
25 usarán concentraciones comprendidas entre 0,01 % y 3 %, aproximadamente.

Se comprenderá que el inhibidor se pue-



234133

de usar junto con otros aditivos incorporados en la sustancia orgánica. Por ejemplo, en las grasas el inhibidor se puede emplear junto con alcoholes superiores, esterés, aminas orgánicas, polibuteno, materiales grasos sulfurados, compuestos de cloro sulfurados, colorantes, materiales perfumados, o cargas. En algunos casos puede ser ventajoso también incluir un desactivador metálico tal como, por ejemplo, disalicilal-diamino-propano o sal tetrasódica del ácido etilendiamino-tetra-acético, o incluir otros aditivos tales como fosfato de tricresilo, trialquil fenoles, entre ellos 2,6-di-terc.-butil-4-metilfeno y 2,4-di-metil-6-terc.-butil-fenol, difenil-aminas alquiladas, fenil-naftil-aminas, dialquil-fenileno-diaminas, fenotiazina, compuestos de selenio orgánicos, así también inhibidores de la corrosión, aditivos de presión extrema, o mejoradores del índice de viscosidad. Cuando se desee, el inhibidor para uso en el presente proceso se puede preparar como una mezcla con uno o más de estos otros aditivos y se puede incorporar de esta manera a la sustancia orgánica o a los componentes de ésta.

El inhibidor en el presente proceso se puede incorporar a la sustancia orgánica de cualquier manera apropiada y en cualquiera fase de la preparación. Por ejemplo, en una sustancia orgánica que comprenda una mezcla de diversos componentes, como por ejemplo, grasa, el inhibidor se puede añadir a uno o más de los componentes de la grasa antes de su mezcla y de su tratamien-



234 33

to o se puede añadir a la mezcla en cualquier momento, preferiblemente antes del tratamiento final con el fin de obtener un mezclado y una disolución íntimos del inhibidor en la grasa.

5 Los ejemplos siguientes se presentan para ilustrar mejor la novedad y la utilidad de la presente invención.

Ejemplo I

10 Se utilizó 2,4'-diaminodifenil éter como inhibidor en una grasa de litio. La grasa se preparó mezclando 91 % de un material brillante de Pensilvania con 8 % de estearato de litio. La mezcla se calentó a unos 232° C. al tiempo que se la agitaba. Posteriormente, la grasa se enfrió, agitándola, a 160°C. y a esta
15 temperatura se añadió 1 % de 2,4'-diaminodifenil éter. La agitación se continuó y la mezcla se dejó enfriar hasta unos 121° C; después, la grasa se siguió enfriando lentamente hasta la temperatura ambiente.

20 La estabilidad de la grasa se ensayó de acuerdo con un método Norma Hoffman modificado, en el cual una muestra de la grasa se coloca en una bomba en presencia de discos de latón que actúan de catalizador de la oxidación, y se carga oxígeno en la bomba. Esta se calienta luego a 100° C. y el tiempo necesario para
25 un descenso de la presión de 0,34 atmósferas se toma como periodo de inducción. En este ensayo, una muestra de control de la grasa (que no contenía este aditivo) tenía

14 MAR



234133

un periodo de inducción de 10,5 horas. Por otra parte, una muestra de la grasa que contenía 1 %, en peso, de 2,4'-diaminodifenil éter tenía un periodo de inducción de 260 horas. En contraste con esto, una muestra de la

5 misma grasa estabilizada con 1 %, en peso, de 4,4'-diaminodifenil éter tenía un periodo de inducción de solamente 106 horas. Así, pues, se observará que el inhibidor usado de acuerdo con la presente invención era extraordinaria y excepcionalmente eficaz para mejorar la estabilidad

10 dad de la grasa.

Ejemplo II

La grasa empleada en este ejemplo se preparó sustancialmente de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo I con la diferencia de que se usó

15 un aceite lubricante "Mid-Continent" que tenía una viscosidad "S.A.E. (Society of Automotive Engineers de 30.

La muestra de control de esta grasa (esto es, una muestra que no contiene inhibidor) tenía un periodo de inducción de 10,5 horas. Por otra parte, una

20 muestra de esta grasa que contenía 1 %, en peso, de 2,4'-diaminodifenil éter tenía un periodo de inducción de 370 horas. Aquí, nuevamente, se observará que el inhibidor usado de conformidad con la presente invención era excepcionalmente eficaz para mejorar la estabilidad de la

25 grasa.



234133

Ejemplo III

La grasa empleada en este ejemplo era una grasa sintética preparada sustancialmente de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo I, con la diferencia de que 87 % de sebacato de di-2-etil-hexilo se mezcló con 12 % de estearato de litio. A esta grasa sintética se agregó 1 %, en peso, de 2,4'-diaminodifenil éter. Una muestra de control de la grasa (que no contenía este inhibidor) tenía un periodo de inducción de 17 horas. Por otra parte, una muestra de la grasa que contenía 1 %, en peso, de 2,4'-diaminodifenil éter no experimentó un descenso de la presión de 0,068 atmósferas hasta después de 318 horas de exposición.

De los datos anteriores se observará que este inhibidor era muy eficaz para mejorar la estabilidad de la grasa sintética.

Ejemplo IV

El inhibidor de este ejemplo es el 2,4'-di-isopropil-aminodifenil éter y se usó en la estabilización de una manteca de cerdo que tenía una estabilidad normal de 6 horas, determinada por el ensayo de Swift. Este ensayo se describe detalladamente en el artículo de A.E. King, H.L. Roschen y W.H. Irwin, publicado en Oil and Soap, vol. X, núm. 6, páginas 105-109 (1933), y modificado como se describe en el artículo de R.W. Reimenschneider, J. Turner y R.M. Spec, publicado en Oil and Soap, páginas 169-171 (septiembre, 1943). En general,



234133

este ensayo consiste en hacer burbujear aire a través de una muestra de la manteca de cerdo y determinar la ranciedad organolépticamente y por el índice de peróxido. Los resultados de estos ensayos se refieren como periodo de estabilidad "A.O.M.", que es el número de horas necesarias para alcanzar un índice de peróxido de 20. Una cantidad de tan solo 0,02 %, en peso, de 2,4'-di-isopropilaminodifenil éter sirvió para aumentar el periodo de estabilidad "A.O.M." de la manteca de cerdo a 20 horas.

10

Ejemplo V

Se utilizó sulfuro de 2,4'-diaminodifenilo como antioxidante en caucho GR-S. 1,5 %, en peso, de este inhibidor se incorporó a la mezcla resultante de la polimerización en emulsión de butadieno y estireno, después de lo cual la mezcla se trató por métodos corrientes para producir un caucho final. El caucho producido así estaba satisfactoriamente mejorado en cuanto a la retención del color, la resistencia y la elasticidad.

15

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 9 de Marzo de 1956, bajo el núm. 570.420, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20



- O - N O T A - O -

234133

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

5 1º. - Un procedimiento para estabilizar una sustancia orgánica contra la deterioración oxidativa que consiste en incorporar a dicha sustancia orgánica una concentración estabilizadora de un 2,4'-diaminodifenil éter o de un sulfuro de 2,4'-diaminodifenilo.

10 2º. - Un procedimiento tal como se reivindica en la reivindicación 1, en el que una grasa se estabiliza contra la deterioración oxidativa incorporando en ella una concentración estabilizadora de 2,4'-diaminodifenil éter.

15 3º. - Un procedimiento tal como se reivindica en la reivindicación 1 ó 2, en el que una grasa sintética se estabiliza incorporando en ella un 2,4'-diaminodifenil éter en una cantidad sustancialmente comprendida entre 0,1 y 5 %, en peso, de dicha grasa.

, 20 4º. - Un procedimiento tal como se reivindica en la reivindicación 1, en el que la sustancia orgánica se estabiliza contra la deterioración oxidativa incorporando en ella una concentración estabilizadora de un compuesto del grupo que forman los 2,4'-dialquilaminodife-



234133

nil éteres y los sulfuros de 2,4'-dialquilaminodifenilo que contienen desde 1 a 20 átomos de carbono en cada grupo alquilo.

5 52. - Un procedimiento para estabilizar una sustancia orgánica contra la deterioración oxidativa.

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

Esta Memoria consta de catorce hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 14 MAR. 1957
P. A.

Alberio de Elzabara
[Handwritten signature]