

259601



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 12 de Julio de 1960, con el núm. 259.601

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 UN LUBRICANTE ".

Este invento se refiere a la estabilización de lubricantes y más particularmente al uso de inhibidores mejorados para efectuar la estabilización de lubricantes.

En años recientes, las exigencias rigurosas para lubricantes en ciertas aplicaciones han dado como resultado la disponibilidad de una nueva clase de lubricantes que se conocen en la técnica con el nombre de lubricantes sintéticos. Estos lubricantes

259501



no reemplazan necesariamente a los aceites de petróleo en el uso corriente, sino que están proyectados para aplicaciones especiales en las que los aceites de petróleo no funcionan en un grado satisfactorio. Estos lubricantes sintéticos han encontrado aplicación particular en aceites para cárter de calidad de invierno, aceites para turbo-motores, instrumentos de aviación, y armas automáticas. Por ejemplo, las turbinas de gas de aviación requieren aceites capaces de proporcionar lubricación satisfactoria a temperaturas comprendidas entre límites tan bajos como -54° C. y tan altos como 135° C. durante el uso. Temperaturas hasta 260° C. se encuentran durante intervalos de una a dos horas durante el paro. Los lubricantes de petróleo no dan resultado satisfactorio a altitudes elevadas o durante el invierno para uso en ametralladoras y cañones automáticos, que frecuentemente no podrían hacerse disparar a causa de que se congelarían los lubricantes. Por el hecho de emplearse bajo condiciones tan rigurosas, los lubricantes sintéticos sufren un deterioro indeseable que incluye por ejemplo, la formación de depósitos, cambios de color y cambio de viscosidad. Aunque las características del presente invento son particularmente aplicables a la estabilización de lubricantes sintéticos contra dicho deterioro, se sobreentiende que pueden emplearse también para una estabilización análoga de lubricantes de petróleo.

Es importante que un lubricante sea estable y mantenga sus propiedades de lubricación, que no experimente formación de depósito, y que retenga su viscosidad conveniente. También es importante que el inhibidor sirva para retardar y/o prevenir la corrosión de las superficies metálicas con las cuales entra en contacto el lubricante. En los motores, hay presente por lo menos una pequeña cantidad de agua, bien sea que se forme durante la combustión y/o que sea arrastrada en el carburante suministrado al motor. La com

binación de agua y constituyentes corrosivos origina la corrosión del metal. Según esto, el presente invento desempeña una función importante también en el retraso y/o la prevención de dicha corrosión.

5 Los lubricantes sintéticos son de diversos tipos que abarcan ésteres alifáticos, óxidos de polialquileno, siliconas, ésteres de los ácidos fosfórico y silícico, hidrocarburos muy sustituidos por fluor y análogos. Entre los ésteres alifáticos, se está utilizando en una escala comercial relativamente grande el sebacato de
10 di-(2-etilhexilo). Otros ésteres alifáticos incluyen azelatos de dialcoholo, suberatos de dialcoholo, pimelatos de dialcoholo, adipatos de dialcoholo y glutaratos de dialcoholo. Ejemplos específicos de estos ésteres incluyen azelato de dihexilo, azelato de di-(2-etilhexilo), sebacato de bis-(1-metil ciclohexilmetilo), glutarato de di-3,5,5-trimetilhexilo, glutarato de di-3,5,5-trimetilpentilo, pimelato de di-(2-etilhexilo), acipato de di-(2-etilhexilo), tricarballylato de triamilo, tetracaproato de pentaeritritol, dipergonato de dipropileno glicol y 1,5-pentanodiol-di-(2-etilhexanoato). Son típicos de los óxidos de polialquileno: óxido de poliisopropileno, poliisopropileno óxido diéter y poliisopropileno óxido diéster. Ejemplos de las siliconas son metil silicona, metilfenil silicona, clorofenilsilicona y metilclorofenilsilicona. Los silicatos incluyen, por ejemplo, silicato de tetraisooctilo, tetra-
20 kis-n-dodecil silano, didodecildioctil silano, difenil-di-n-dodecil silano, octadeciltridecil silano y hexa-2-etilhexoxi-disiloxano. Se están utilizando también varios fosfatos tal como fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, fosfato de tris-(clorofenilo), fosfato de clorofenilfenilo. Los hidrocarburos muy fluorados incluyen aceite fluorado e hidrocarburos perfluorados. Otros lubricantes
30 sintéticos que se han propuesto para uso en servicio de alta tempe-

253601



ratura tal, como por ejemplo, lubricación de motores a chorro, incluyen ésteres de pentaeritritol y ésteres de trimetilol propano.

El presente invento es aplicable también a la estabilización de grasas obtenidas por combinación de jabones metálicos con los aceites lubricantes sintéticos descritos anteriormente y se alude aquí a ellas con la denominación de grasas sintéticas. Estas grasas sintéticas con base metal pueden clasificarse además como grasa sintética con base litio, grasa sintética con base sodio, grasa sintética con base calcio, grasa sintética con base bario, grasa sintética con base estroncio y grasa sintética con base aluminio. Estas grasas son geles sólidos o semisólidos y, en general, se preparan por adición al aceite lubricante sintético de jabones metálicos solubles en hidrocarburo o sales de ácidos grasos elevados, tal como, por ejemplo, estearato de litio, estearato cálcico o naftenato de aluminio. La grasa puede contener también agentes espesantes tales como sílice, negro de humo, óxidos metálicos, ftalocianinas, poliacrilatos, talco, bentona y arcillas tratadas por agentes orgánicos. Pueden usarse alcohol ureas, aril ureas, p-tolil y p-clorofenilurea derivados de diisocianato de bitolileno, pteridinas, N-n-octadeciltereftalato y otros espesantes orgánicos. Igualmente, aunque el presente invento es particularmente aplicable a la estabilización de grasa sintética, puede usarse también para estabilizar grasa con base petróleo.

Se ha encontrado que ciertos compuestos de diaminodifenil metano ofrecen ventajas con relación a los inhibidores de tipo metálico anteriormente empleados, tal como dialcohilditiofosfato de cinc y otros compuestos organometálicos, a causa de que los diaminodifenil metanos no dan cenizas, por naturaleza, y no introducen componentes metálicos que puedan contribuir a ocasionar dificultades graves en el rendimiento del motor, tal como pre-ignición, rui



255001

do, ensuciamiento de las bujías y depósitos en la cámara de combustión. Este problema se hace más grave a medida que aumentan las relaciones de compresión de los motores, con un incremento paralelo en la temperatura del aceite de cárter.

5 Hasta ahora se han propuesto ciertos compuestos de diamino difenilo para uso como aditivos en aceite lubricante y otros subtratos. Por ejemplo, se ha propuesto usar compuestos que tienen una configuración de diaminodifenilo unido por grupos alcano, nitrógeno, oxígeno, fósforo, aluminio, boro, antimonio o azufre, y
10 además, compuestos en los que estos grupos puente y/o los núcleos fenilo pueden estar sustituidos por grupos alifáticos, arilo, heterocíclicos, halógeno u otros. Sin embargo, se ha encontrado que los compuestos de diaminodifenilo propuestos antes de ahora no cumplirán ciertas exigencias importantes. Por ejemplo, los compuestos de diaminodifenilo que tienen constituyentes metálicos no son
15 convenientes a causa de su influencia desfavorable sobre el funcionamiento del motor, mientras que los sulfuros de diaminodifenilo son indeseables a causa de su tendencia a la corrosividad.

20 De acuerdo con el presente invento, se estabilizan de un modo eficaz los lubricantes, agregándoles una concentración estable zadora de un inhibidor seleccionado del grupo constituido por 4,4'-di-(sec-alcoholamino)-difenil metano, N,N,N',N'-tetra-(sec-alcohol)-4,4'-diaminodifenil metano y N,N,N',N'-tetra-etil-4,4'-diaminodifenil metano.

25 Los inhibidores del grupo que acaba de especificarse cumplen todos los siguientes requisitos.

1.- El diaminodifenil metano tiene que contener uno o dos grupos alcohol sustituidos en cada átomo de nitrógeno.

30 2.- Cuando el inhibidor es un 4,4'-alcoholamino-difenilmetano, ambos grupos alcohol tienen que ser de configuración secunda

258601



ria.

3.- Cuando el inhibidor es un N,N,N',N'-tetra-alcohol-4,4'-diaminodifenil metano, los grupos alcohol tienen que ser o bien de configuración secundaria o bien contener grupos etilo.

5 4.- Cuando es importante la inhibición contra la corrosión de cojinetes, los núcleos fenilo no deben contener un sustituyente alcohol en una posición orto con relación a los átomos de nitrógeno.

10 Como se ha explicado anteriormente, cada una de las exigencias enumeradas antes son esenciales, como se demostrará por los ejemplos que siguen a la presente memoria descriptiva. Los compuestos que cumplen estas exigencias son inhibidores efectivos y pueden fabricarse a un coste razonable, ofreciendo así a la industria un inhibidor mejorado que puede agregarse a los lubricantes para uso bajo las condiciones rigurosas de la tecnología moderna.

15 Los compuestos de inhibidor específico preferidos para uso de acuerdo con el presente invento incluyen 4,4'-di-(isopropilamino)-difenil metano, 4,4'-di-(sec-butilamino)-difenil metano, N,N,N',N'-tetra(isopropil)-4,4'-diaminodifenil metano, N,N,N',N'-tetra(sec-butil)-4,4'-diaminodifenil metano y N,N,N',N'-tetra-etil-4,4'-diaminodifenil metano. Otros compuestos inhibidores que cumplen las exigencias anteriormente mencionadas incluyen aquellos 4,4'-di-(sec-alcoholamino)-difenil metanos y aquellos N,N,N',N'-tetra(sec-alcohol)-4,4'-diaminodifenil metanos en los que los grupos alcohol contienen de 5 a 12 átomos de carbono.

25 En general, se prefiere que los sustituyentes alcohol sean iguales y contengan de 3 a 12 átomos de carbono cada uno en los compuestos di-alcohol-sustituídos, y de 2 a 12 átomos de carbono cada uno en los compuestos tetra-alcohol-sustituídos. En algunos casos, estos grupos alcohol pueden contener cada uno un número mayor de

30

259501



átomos de carbono aunque, en general, este número no debe pasar de unos 20 átomos de carbono en cada uno. Aún en otros casos, los sustituyentes unidos a los átomos de nitrógeno, particularmente en los compuestos tetra-alcohol sustituidos, pueden ser diferentes pero, por lo menos uno de cada uno de los sustituyentes unidos a los átomos de nitrógeno tiene que contener el grupo alcohol secundario, con excepción del compuesto tetraetil amino sustituido. Aunque la totalidad de estos compuestos son eficaces para el fin que se persigue, el efecto de los diferentes compuestos de este grupo no será necesariamente de la misma magnitud en los mismos o diferentes sustratos.

Se ha encontrado que los alcohol sustituyentes en las posiciones 2,2' sobre los núcleos fenilo no disminuyen la potencia del inhibidor sino que, al parecer, aumentan dicha potencia. Según esto, no hay objeción a los compuestos inhibidores que contienen alcohol sustituyentes en las posiciones 2,2'. Entre los compuestos ilustrativos de esta categoría están incluidos: 2,2'-di-metil-4,4'-di-(sec-butilamino)-difetil metano, 2,2'-di-etil-4,4'-di-(sec-butilamino)-difetil metano, 2,2'-di-propil-4,4'-di-(sec-butilamino)-difetil metano y 2,2'-di-sec-butil-4,4'-di-(sec-butilamino)-difetil metano.

Por otra parte, se ha encontrado que las sustituciones en las posiciones 3,3' (posiciones orto con relación a los átomos de nitrógeno) influyen gravemente en la propiedad inhibidora de la corrosión de los cojinetes del aditivo. Según esto, cuando esta propiedad es importante, por ejemplo cuando se agrega en aceite lubricante para uso en motores de automovil, motores diesel, motores fijos y análogos, el compuesto inhibidor tiene que estar desprovisto de sustituyentes alcohol en las posiciones 3,3'. Esto se ilustrará además en los ejemplos que figuran al final de la

259601



presente Memoria descriptiva.

El inhibidor para uso en el presente invento puede prepararse de cualquier modo adecuado. El diaminodifenil metano se encuentra asequible en el comercio, o puede prepararse, por ejemplo, por reacción de anilina con formaldehído en presencia de un ácido. El diaminodifenil metano se alcohila después reductivamente con la cetona deseada en presencia de un catalizador adecuado para producir el derivado diustituído o el derivado tetra-

5 plo, por reacción de anilina con formaldehído en presencia de un ácido. El diaminodifenil metano se alcohila después reductivamente con la cetona deseada en presencia de un catalizador adecuado para producir el derivado diustituído o el derivado tetra-

10 quier catalizador conveniente, entre los que se incluyen los que contienen platino, paladio, cobalto, níquel o molibdeno. Otro catalizador usado para esta reacción es una mezcla de los óxidos de cromo, cobre, y bario. En general, la reacción se efectúa a una temperatura elevada comprendida entre unos 93^o y unos 260^oC.,

15 y a una presión de hidrógeno desde 3,4 atmósferas, aproximadamente, hasta 136 atmósferas, aproximadamente, o más. Por ejemplo, el 4,4'-di-(sec-butilamino)-difenil metano se prepara por alcohilación reductiva de 4,4'-diaminodifenil metano con metiletil cetona. Cuando se quiere obtener el isopropil derivado, se usa como agente alcohilante acetona. El 4,4'-di-(1-metilheptilamino)-

20 difenil metano se prepara por alcohilación reductiva de 4,4'-diaminodifenil metano con metil hexil cetona. El 4,4'-di-(1-etil-3-metilpentilamino)-difenil metano se prepara por la alcohilación reductiva de 4,4'-diaminodifenil metano con etilisoamil cetona.

25 Cuando se quieren obtener los compuestos tetra-alcohol sustituidos, se hace reaccionar la cetona en proporciones dobles de las que se han empleado en la preparación de los di-alcohol derivados.

El inhibidor se usa en el sustrato en una cantidad suficiente para obtener la estabilización deseada, y cuando se quiere, la inhibición contra la corrosión de los cojinetes. En general, es

30

253601



ta concentración estara comprendida sustancialmente entre los límites de 0,01 % y 5 %, y preferiblemente entre 0,1 %, aproximadamente y 3 %, aproximadamente, en peso del lubricante. El inhibidor se añade al lubricante de cualquier modo adecuado, y preferiblemente mezclando íntimamente, con el fin de obtener una distribución uniforme del inhibidor en el lubricante. En algunos casos, el inhibidor puede añadirse al lubricante durante su fabricación, por ejemplo, cuando se usa en grasa, el inhibidor puede añadirse a uno o más de los componentes de la grasa antes de la composición final de la misma. Cuando se desea, puede prepararse el inhibidor en forma de una solución en un disolvente adecuado, que incluye, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, cumeno o decalina, o en mezclas hidrocarbonadas, tales como nafta, queroseno o aceite lubricante.

Se sobrentiende que el inhibidor puede emplearse junto con otros aditivos agregados al lubricante. Por ejemplo, pueden incorporarse al lubricante un desactivador metálico, colorante, mejorador del índice de viscosidad, depresor del punto de vertido, aditivo antiespuma, aditivo para lubricación y presión extrema, aditivo antiaspereza, detergente, o análogo. Cuando se desea, el inhibidor puede prepararse en forma de una mezcla con uno o más de estos otros aditivos y agregarse de este modo al lubricante.

Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar más la novedad y utilidad del presente invento.

Los datos que se indican en los Ejemplos I, II y III se obtuvieron en un motor Lauson que trabajaba a temperatura de aceite elevada (138º C.) y temperatura de camisa baja (99º C.). Todos los ensayos se realizaron durante 115 horas. Se utilizó un aceite lubricante comercial típico extraído con disolvente parafínico. Se ha encontrado que los resultados del motor Lauson están en

259601



relación con los que se obtienen en los ensayos con el Chevrolet L-4 y, de acuerdo con esto se evalúan convenientemente los diferentes aditivos. Los ensayos en motor Lauson y Chevrolet L-4 están descritos en el texto de referencia (o texto clásico) "Motor Oils and Engine Lubrication", de Carl W. Georgi (Reinhold Publishing Corporation, 1950), en las páginas 33 y 67, respectivamente.

EJEMPLO I

Como se ha indicado anteriormente, el diaminodifenil metano tiene que contener uno o dos grupos alcoholilo unidos a cada átomo de nitrógeno. Cuando el inhibidor es un 4,4'-di-(alcoholilamino)-difenil metano, los sustituyentes alcoholilo tienen que ser de configuración secundaria. Esto se demuestra en la tabla siguiente, en la que se comparan los resultados de ensayo realizados con muestras diferentes del lubricante que contenía aditivos distintos. Cada uno de los aditivos se empleó en una concentración de 0,5 % en peso del aceite lubricante. A fines comparativos, se incluye en la tabla una muestra del aceite sin aditivo.



TABLA I

ANÁLISIS DEL ACEITE USADO

Ensayo No.	Aditivo	Pérdida de peso, cojinetes, gramos	Ind. de neutralización, mg. KOH/gr.	Insoluble en pentano, %	Viscosidad SSU (1)
1	Ninguno : aceite antes de ensayo	—	0.01	nada	359
2	Ninguno : aceite después de ensayo	2.9021	10.78	5.16	742
3	4,4'-diaminodifenil metano	no soluble	en el aceite		
4	2,2'-di-metil-4,4'-diaminodifenil metano	no soluble	en el aceite		
5	3,3'-di-isopropil-4,4'-diaminodifenil metano	1.8884	4.15	0.772	520
6	3,3'-di-sec-butil-4,4'-diaminodifenil metano	2.4009	4.64	1.70	556
7	4,4'-di-(metilamino)-difenil metano	no soluble	en el aceite		
8	4,4'-di-(etilamino)-difenil metano	0.5877	5.61	0.37	471
9	4,4'-di-(n-propilamino)-difenil metano	0.8021	3.56	0.44	491
10	4,4'-di-(isopropilamino)-difenil metano	0.0092	0.12	0.10	367
11	4,4'-di-(n-butilamino)-difenil metano	2.7260	5.52	0.394	616
12	4,4'-di-(sec-butilamino)-difenil metano	0.0018	0.15	0.10	368
13	4,4'-di-(3-pentilamino)-difenil metano	0.0071	0.21	nada	349

(1) Segundos Saybolt Universal. Véase "ASTM Standards on Petroleum and Lubricants", ensayo ASTM designación D 88-56.



25 10 11

Por los datos de la tabla anterior, se observará que el aceite lubricante, después de evaluación en el motor Lauson originó una pérdida de peso de los cojinetes de casi tres gramos mientras sufrió un incremento en el índice de neutralización hasta por encima de 10, un incremento en el material insoluble en pentano hasta más de 5 por ciento, y un incremento casi doble en la viscosidad (compárense los ensayos números 2 y 1).

Como se ha indicado anteriormente, el diaminodifenilmetano tiene que contener ciertos sustituyentes alcoholo unidos a los átomos de nitrógeno. Así, se observará que el diaminodifenil metano (ensayo No. 3) no era soluble en el aceite y, según esto, no es útil para el objeto propuesto y, lógicamente, no pudo evaluarse en el motor Lauson. Incluso cuando se substituyó con grupos dimetilo unidos a los núcleos fenilo (ensayo número 4) o grupos metilo unidos a los átomos de nitrógeno (ensayo número 7), los compuestos no fueron solubles en el aceite. Cuando se substituyó con grupos di-isopropilo unidos a los núcleos fenilo, el compuesto fué soluble en el aceite (ensayo número 5) pero se observará que el aceite lubricante indujo una pérdida de peso en los cojinetes de casi dos gramos y tenía también una viscosidad relativamente alta. Análogamente, cuando se substituyó con grupos sec-butilo sobre los núcleos fenilo (ensayo número 6), el aceite lubricante que contenía este aditivo indujo una pérdida de peso en los cojinetes de 2,4 gramos, resultando análogamente una viscosidad relativamente elevada. Según esto, se verá que la substitución de grupos alcoholo sobre los núcleos fenilo, ya sean metiletilo, propilo o butilo, incluso aunque estos dos últimos sean de configuración secundaria, no fué eficaz para prevenir una pérdida sustancial de peso de los cojinetes o para inhibir el deterioro del aceite, como se indica por las viscosidades, índices de neutralización y porción insoluble



250601

en pentano relativamente elevados.

5 Como se ha explicado anteriormente, los sustituyentes alcohilo tienen que estar unidos a los átomos de nitrógeno y tienen que ser de configuración secundaria en los derivados que con-
10 tienen dos sustituyentes α -alcohilo. Esto se ilustra claramente comparando el ensayo No. 9 con el ensayo número 10 y el ensayo número 11 con el ensayo número 12. Se observará que el derivado de propilo normal era de ventaja relativamente pequeña puesto que la pérdida de peso en los cojinetes era todavía mayor de 0,8 gra-
15 mos y las viscosidades eran 491 y 62 segundos. En contraste con esto, en el ensayo número 10, usando 4,4'-di-(isopropilamino)-di-
fenilmetano, la pérdida de peso en los cojinetes inducida por el aceite lubricante que contenía este aditivo fué solamente 0,0092, mientras que el índice de neutralización, la porción insoluble en
20 pentano y la viscosidad permanecieron sustancialmente iguales que para el aceite original (ensayo número 1). Así, pues, este compuesto fué extraordinariamente eficaz tanto en la inhibición de la corrosión de los cojinetes como en la estabilización del acei-
te.

25 La misma ventaja se evidencia comparando el ensayo número 12 con el ensayo número 11. En el ensayo número 11, en el que el sustituyente alcohilo es de configuración normal, el aceite que contiene este inhibidor indujo una corrosión en los cojinetes considerable (pérdida de 2,726 gramos), dando como resultado tam-
30 bién un deterioro considerable del aceite según se evidencia por el índice de neutralización y viscosidad elevados. En contraste con esto, el aceite que contenía 4,4'-di-(sec-butilamino)-difetilmetano (ensayo número 12) indujo la pérdida de peso de los cojinetes muy pequeña de solamente 0,0018 gramos, mientras que experimentó solo un ligero aumento en el índice de neutralización y

259601



en la porción insoluble en pentano y mantuvo sustancialmente la misma viscosidad que el aceite original.

Estos datos muestran la importante exigencia de que el dia
minodifenil metano no solamente tiene que contener grupos alcohi
5 lo que han de estar unidos a los átomos de nitrógeno, sino que
además los grupos alcoholo han de ser de configuración secundaria
en los compuestos dialcoholados. El ensayo número 13 ilustra un
compuesto dialcoholado adicional en el que los sustituyentes al-
coholo son de configuración secundaria y están unidos a los áto-
10 mos de nitrógeno.

EJEMPLO II

Como se ha indicado anteriormente, en los 4,4'-di-(sec-al-
coholamino)-difenil metanos, los grupos alcoholo en las posicio-
nes 2,2' no ejercen sustancialmente ningún efecto, mientras que
15 las sustituciones con alcoholo en las posiciones 3,3' (orto con
relación a los átomos de nitrógeno) influyen de modo desfavora-
ble en las propiedades del inhibidor de corrosión de los cojine-
tes. Esto se ilustra en la tabla II. Estos datos se obtuvieron
de la manera descrita en el Ejemplo I. Para fácil comparación,
20 se repiten en esta tabla los ensayos números 10 y 12.



25960

TABLA II

ANALISIS DEL ACEITE USADO

Ensayo No.	Aditivo	Pérdida de peso de co-jinetes gramos	Índice de neu-tralización, mg. KOH/gr.	Insoluble en pentano, pe-so. %	Viscosidad 38° C.	Viscosidad 50° C.
12	4,4'-di-(sec-butilamino)-difenil metano	0.0018	0.15	0.10	368	56.1
14	2,2'-dimetil-4,4'-di-(sec-butil-amino)-difenil metano	0.0054	0.25	0.28	360	55.4
15	3,3'-dimetil-4,4'-di-(sec-butil-amino)-difenil metano	2.0290	5.10	1.04	605	67.5
10	4,4'-di-(isopropilamino)-difenil metano	0.0092	0.12	0.10	367	56.1
16	3,3'-dimetil-4,4'-di-(isopropil-amino)-difenil metano	2.0825	4.90	1.32	535	64.6



Se verá, comparando los ensayos 12 y 14, que la sustitución de grupos metilo en las posiciones 2,2' no influyó considerablemente en las propiedades inhibitoras del 4,4'-di-(sec-butilamino)-difenil metano. En contraste con esto, comparando el ensayo 12 con el 15, se observará que los sustituyentes metilo en las posiciones 3,3' aumentan la cantidad de pérdida de peso de cojinete desde 0,0018 hasta 2,0290 gramos, aumenta el índice de neutralización desde 0,15 hasta 5,10, y la porción insoluble en pentano desde 0,10 % hasta 1,04 %. Se observa un efecto análogo comparando el ensayo número 10 con el ensayo número 16 tal como se aplica al 4,4'-di-(isopropilamino)-difenil metano.

EJEMPLO III

Como se ha indicado anteriormente, cuando el compuesto inhibitor es N,N,N',N'-tetra-alcohol sustituido, los grupos alcohol pueden ser de configuración secundaria o pueden contener grupos etilo. Esto se ilustra por los datos de la tabla siguiente, que se obtuvieron del modo descrito en el Ejemplo I.



TABLA III

ANALISIS DEL ACEITE USADO

Ensayo No.	Aditivo	Pérdida de peso en los cojinetes gr.	Indice de neutralización, mg. KOH/gr.	Insoluble en pentano, peso, %	Viscosidad en 38° C.	Viscosidad en 99° C.
17	N,N,N',N'-tetra-metil-4,4'-diaminodifenil metano	2.3016	7.37	0.85	649	69.8
18	N,N,N',N'-tetra-etil-4,4'-diaminodifenil metano	0.0328	0.24	0.57	370	56.4
19	N,N,N',N'-tetra-(n-propil)-4,4'-diaminodifenil metano	2.9599	6.82	2.77	626	69.7
20	N,N,N',N'-tetra-(isopropil)-4,4'-diaminodifenil metano	0.0358	0.15	0.32	361	55.9

25001



Comparando el ensayo 18 con el 17, se observará que el te
traetil derivado fué eficaz en la reducción de la pérdida de pe
so de los cojinetes y en la estabilización de las otras propie-
dades del aceite lubricante, mientras que el tetra-metil deriva-
do no fué eficaz para este fin, dando como resultado un aceite
que inducía una pérdida de peso de los cojinetes de más de dos
gramos y un índice de neutralización de más de siete, así como
viscosidad elevada. Análogamente, comparando el ensayo 20 con
el 19, se observará que el tetra-isopropil derivado fué eficaz
en la reducción de la corrosión y en la estabilización del acei-
te lubricante, mientras que el correspondiente derivado de propi-
lo normal no fué eficaz, como se demuestra por la pérdida de pe-
so de los cojinetes de casi tres gramos y el alto índice de neu-
tralización, porción insoluble en pentano y elevada viscosidad.

15 EJEMPLO IV

El aceite lubricante usado en este ejemplo fué un aceite
sintético, más particularmente sebacato de dioctilo, que se ven-
de con el nombre registrado de "Plexol 201". Este aceite se eva-
luó de acuerdo con el Ensayo de Estabilidad al Oxígeno, en el que
una muestra de 100 cc. del aceite lubricante se coloca en un ba-
ño que se mantiene a 204^o C. y se sopla a través del mismo aire
a una velocidad de 5 litros de aire por hora. La muestra de acei-
te lubricante se examina periódicamente y se anota el tiempo nece-
sario para alcanzar un índice de ácido de 5 (véase ensayo ASTM,
D974-58T). Es evidente que cuanto mayor tiempo es necesario pa-
ra alcanzar un índice de ácido 5, más estable es la muestra de
aceite lubricante. Dicho de otro modo, el aceite más estable tar-
da más tiempo en deteriorarse.

Los datos se indican en la tabla siguiente, incluyendo los
resultados obtenidos con una muestra del aceite lubricante sin adi-



tivo y muestras que contienen diferentes aditivos, incluyendo los comprendidos en el presente invento y los que se salen del alcance del presente invento. En todos los casos en que se empleó el aditivo, se usaba en una concentración de 0,0033 moles por 100 cc. de aceite lubricante. Esto representa aproximadamente 1 % en peso del mismo.

TABLA IV

Ensayo No.	Aditivo	Horas hasta alcanzar índice de ácido 5
10	21 Ninguno	9
	22 3,3'-di-(isopropil)-4,4'-diaminodifenil metano	21
	23 4,4'-di-(n-propilamino)-difenil metano	24
	24 4,4'-di-(isopropilamino)-difenil metano	41
15	25 3,3'-di-(sec-butil)-4,4'-diaminodifenil metano	22
	26 4,4'-di-(n-butilamino)-difenil metano	23
	27 4,4'-di-(sec-butilamino)-difenil metano	42
	28 4,4'-di-(3-pentilamino)-difenil metano	43

Se observará que los datos de la tabla anterior confirman la importancia crítica de utilizar un diaminodifenil metano en el que los grupos alcohol secundarios están unidos a los átomos de nitrógeno. Se observará que los ensayos números 22 y 25, en los que los grupos alcohol secundarios están unidos a los núcleos fenilo y los ensayos número 23 y 26 en los que los grupos alcohol unidos a los átomos de nitrógeno son de configuración normal, dan todos como resultado estabilidades de la mitad, aproximadamente de las que se obtienen en los ensayos números 24, 27 y 28 en los que los sustituyentes alcohol son de configuración secundaria y están unidos a los átomos de nitrógeno.



Como se ha indicado anteriormente, cuando las propiedades de inhibición de la corrosión de cojinete no son de importancia, el inhibidor puede contener también sustituyentes alcohilo en las posiciones 3,3'. Igualmente, como se ha explicado antes, dichas sustituciones en las posiciones 2,2', son de influencia secundaria. Esto se ilustra por los datos de la tabla siguiente. Para fácil referencia, se repiten en la siguiente tabla los ensayos números 24 y 27 de la Tabla IV. Los datos referidos en esta tabla se obtuvieron de la misma manera que se ha descrito en la Tabla IV.

TABLA V

Ensayo No.	Aditivo	Horas hasta alcanzar índice de ácido 5
24	4,4'-di-(isopropilamino)-difetil metano	41
29	3,3'-di-metil-4,4'-di-(isopropilamino)-difetil metano	45
27	4,4'-di-(sec-butilamino)-difetil metano	42
30	2,2'-di-metil-4,4'-di-(sec-butilamino)-difetil metano	43
31	3,3'-di-metil-4,4'-di-(sec-butilamino)-difetil metano	46
32	3,3',6,6'-tetra-metil-4,4'-di-(sec-butilamino)-difetil metano	39

EJEMPLO VI

Se realizó una serie análoga de ensayos de la misma manera que en los Ejemplos IV y V para evaluar los derivados tetra-alcoholados. El sustrato fué "Plexol 201" y la concentración de aditivos y otras condiciones de evaluación fueron las mismas que se han descrito en el Ejemplo IV. Estos resultados se reproducen en la tabla siguiente.



Ensayo No.	Aditivo	Horas hasta alcanzar índice de ácido 5
33	N,N,N',N'-tetra-metil-4,4'-diaminodifenil metano	18
5 34	N,N,N',N'-tetra-etil-4,4'-diamino-difenil metano	31
35	N,N,N',N'-tetra-(n-propil)-4,4'-diaminodifenil metano	19
36	N,N,N',N'-tetra-(isopropil)-4,4'-diaminodifenil metano	47

De los datos de la tabla anterior, se verá que el tetra-etil derivado (ensayo 34) fué casi de una eficacia doble que el correspondiente tetra-metil derivado (ensayo 33) y que el tetra-isopropil derivado (ensayo 36) fué una eficacia más del doble de la del correspondiente tetra-n-propil derivado (ensayo 35).

Esta solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A., el 13 de Julio de 1959, bajo el núm. 326.441, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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 siguientes:

1º.- Un procedimiento para estabilizar un lubricante que comprende incorporar a dicho lubricante una concentración estabilizadora de un inhibidor elegico del grupo que consiste en 4,4'-di(sec-alcoholamino)-difenilmetano, N,N,N',N'-tetra-(sec-alcohol)-4,4'-diaminodifenilmetano y N,N,N',N'-tetraetil-4,4'-diamino difenil metano.

2º.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 1, en el cual

259601



se incorpora al lubricante una concentración estabilizadora de 4,4'-di-(isopropilamino)-difeníl metano.

5 39.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 1, en el cual se incorpora al lubricante una concentración estabilizadora de 4,4'-di-(sec-butilamino)-difeníl metano.

49.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 1, en el cual se incorpora al lubricante una concentración estabilizadora de N,N,N',N'-tetra-(isopropil)-4,4'-diaminodifeníl metano.

10 59.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 1, en el cual se incorpora al lubricante una concentración estabilizadora de N,N,N',N'-tetra(sec-butil)-4,4'-diaminodifeníl metano.

15 69.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 5, en el cual el inhibidor se incorpora al lubricante en una concentración dentro del límite de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 5% en peso del lubricante.

79.- Un procedimiento para estabilizar un lubricante.

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

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

Madrid,

P.A.