



294731

C E R T I F I C A D O
D E
A D I C I O N

por "MEJDRAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 279.179
por PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE LUBRICANTES SINTETI-
COS Y/O COMO LIQUIDOS HIDRAULICOS", a favor de la firma
suiza J.R. GEIGY A.G., domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La patente española nº 279.179 se refiere al
empleo de ciertas melaminas substituídas como lubrican-
tes sintéticos y/o como líquidos hidráulicos, y asimis-
mo a composiciones de materia que, junto a los derivados
de melamina utilizables según el invento, contienen otros
líquidos usuales, minerales y/o sintéticos, así como los
acostumbrados espesantes, rebajadores del punto de solidi-
ficación, aditivos para alta presión y/o anticorrosivos.

Ahora se ha descubierto que estas melaminas

10. N,N',N"- substituídas, líquidas hasta grasosas, que pre-

294731



- sentan en total 4 substituyentes de nitrógeno por lo menos, constituidos eventualmente por radicales hidrocarburos substituidos con ulterioridad, inertes y eventualmente por radicales heterocíclicos sueltos, pudiendo 2 substituyentes radicados en el mismo nitrógeno, eventualmente con inclusión de otros heteroátomos, estar también unidos cíclicamente, cuando, para aprovechar su favorable estabilidad al calor, se las ha de emplear a más de 150°C, es conveniente mezclarlas con antioxidantes, para impedir la autoxidación que se inicia a dicha temperatura.
- 5.
- 10.

En concepto de antioxidantes entran en consideración las aminas aromáticas homo- o heterocíclicas, los aromáticos hidroxilo-substituidos, los compuestos amino-hidroxiarilo y asimismo ciertos compuestos heterocíclicos.

- 15.
- Entre las aminas son sumamente valiosas, en general, las monoaminas secundarias, en particular las diarilaminas con radicales aromáticos homocíclicos y heterocíclicos, lo mismo que las diaminas aromáticas cuyos substituyentes amino, de preferencia secundarios, adoptan posiciones orto o, de preferencia, para.
- 20.

Ejemplos de diarilaminas aromáticas homocíclicas y heterocíclicas son:

- las difenilaminas,
 - las fenilnaftilaminas,
- 25.
- las fenilacenaftenil-aminas;
 - el 4,4'-dinaftileminodifenilo;
 - las tiazolil-(2)-naftilaminas;

y como diaminas aromáticas cabe considerar, por ejemplo:



294731

- la N,N'-difenil-p-fenilendiamina,
- la N,N'-dioctil-p-fenilendiamina,
- la N,N'-diciclohexil-p-fenilendiamina,
- la N-butilo secundario-N'-fenil-p-fenilendiamina, y
- 5. - la N,N'-bis-(gamma-aminopropil)-p-fenilendiamina.

Entre los aromáticos hidroxilo-substituidos, que pueden utilizarse particularmente a temperaturas de trabajo no demasiado altas (o sea inferiores a 200-300°C según el tipo y el substrato), son aptos los que poseen un grupo hidroxilo inpedido estéricamente, así como los derivados de los compuestos dihidroxiarilo cuyos grupos hidroxilos se hallan recíprocamente en posición orto o para. Ejemplos sumamente valiosos de compuestos utilizables son:

- 15. los derivados monofenólicos, como
 - el 2,6-di-tercibutil-4-etilfenol,
 - el 2,6-bis-(1',metilciclohexil)-4-metilfenol,
 - el 2,6-di-tercibutil-4-dimetilamino-metil-fenol,
 - 20. - el 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-tercibutil-fenol),
 - el 2,2'-tio-bis-(4-metil-6-tercibutilfenol),
 - el sulfuro y el disulfuro de 4,4'-dihidroxi-2,2'-dimetil-5,5-di-tercibutil-difenilo,
 - el 2,6-bis-(2'-hidroxi-3'-tercibutil-5'-metil-bencil)-4-metil-fenol y
 - 25. - el 1,1,3-tris-(4'-hidroxi-5'-tercibutil-2'-metilfenil)-butano;
- los derivados de fenoles polinucleares, como

294731



- la 2-tercibutil-1-hidroxinaftalina,
 - el 4,6-di-tercibutil-5-hidroxi-indano,
 - el 5-hidroxiacenafteno;
- y los fenoles polivalentes y sus derivados:

- 5.
- butilpirocatequina,
 - galato de octilo,
 - hidroquinona,
 - butilhidroxi-anisol y
 - éter monobencílico de hidroquinona.

10. Entre los compuestos aminohidroxiarílicos son particularmente aptos los derivados en los que grupos amino e hidroxilo se hallan recíprocamente en posición para. Son ejemplos de ellos:

- 15.
- la p-hidroxi-difenilamina,
 - la p-hidroxiocetilanelina,
 - la p-hidroxi-N-gamma-aminopropilanelina.

20. Entre los heterocíclicos, los más conocidos son las imidas cíclicas; sin embargo, también cabe considerar junto con ellas los heterocíclcos sin nitrógeno, siempre que no entren en la clase de las aminos heterocíclicas. Ejemplos:

- 25.
- la fenotiacina,
 - el imino-dibencilo,
 - la 5-etil-10,10-difenil-fenosilacina,
 - la 6-metoxi- o -etoxi o 6-etilamino-2,2,4-trimetil-1,2-dihidro-quinolina o sus telómeros,



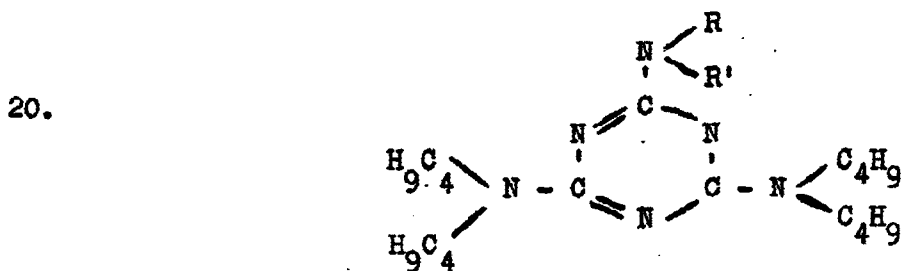
294731

- la 3-hidroxi-7,8-benzo-1,2,3,4-tetrahidro-quinolina o
- el tocoferol.

5. Entran además en consideración los antioxidantes con metaloides o semimetales pesados, como por ejemplo el selenuro de didodecilo.

10. Por otra parte, las melaminas N,N',N"-substituidas utilizables según este invento pueden contener también aditivos para alta presión, como fosfitos, fosfatos, aceite de esperma sulfurado, etc.; sulfonatos básicos o cáusticos de caoba, anticorrosivos, como las sarcosinas o los benzotriazoles, agentes rebajadores del punto de solidificación y, posiblemente, también antiespumantes a base de silicona.

15. Como melaminas entran particularmente en consideración los compuestos de la fórmula



25. en que

R y R' significan un grupo alquilo con 8 a 18, y de preferencia 12, átomos de carbono,

294731



y en especial las mezclas de tales compuestos. Estas mezclas pueden obtenerse, por ejemplo, de la manera siguiente:

5. A. Preparación de la melamina

10. En un matraz redondo de 5 litros se agitan, bajo atmósfera de nitrógeno, 1250 partes de 2,4-bis-dibutilamino-6-cloro-s-triazina y 1490 partes de amina Armeen 2 C, de la composición que se indica más adelante. A continuación se añaden 150 partes de hidróxido sódico en polvo. A causa de la reacción exotérmica, la temperatura de la reacción sube hasta 135°. Se agita entonces a 130° de temperatura del baño, durante 20 horas, y luego se lava a 90° con agua, hasta un pH de 7 a 8 y hasta eliminar los iones de cloro y se filtra en frío. Rendi-
15. miento, 87% del teórico. El residuo está constituido principalmente por aminas terciarias. En éste ejemplo, el filtrado contiene 0,03% de aminas secundarias y pri-
20. marias y 1,65% de aminas terciarias. Según la composición de la mezcla amínica empleada, el filtrado está libre de aminas primarias, secundarias y terciarias.

25. La amina Armeen 2 C empleada en este ejemplo es un producto técnico de la Armour Chemical División, de Chicago, USA, que consta de 85,6% de aminas secundarias con un peso molecular medio de 423, 6,6% de aminas primarias con un peso molecular medio de 220 y 7,8% de aminas terciarias con un peso molecular medio de 626.

30. Los radicales en la amina Armeen 2 C se distribuyen así: C₈ 8%, C₁₀ 9%, C₁₂ 47%, C₁₄ 18%, C₁₆ 8%



C₁₈ 10%, y C₁₈ insaturado 0%. 294730

- De estos valores se desprende que para la reacción de 35,5 partes de cloro lábil se necesitan 415,7 partes de ésta mezcla amínica. Por consiguiente, debe analizarse cada partida de Armeen 2 C, pues la composición de este producto comercial varía siempre ligeramente. Mediante destilación fraccionada de la amina Armeen 2 C puede fraccionarse esta mezcla amínica según las necesidades especiales.
- 250 partes del producto de condensación, descrito en el párrafo precedente, de 2,4 bis-dibutilamino-6-cloro-s-triazina y Armeen 2 C, que en este caso contiene 1,6% de aminas secundarias con un peso molecular medio de 423 y 1,6% de aminas terciarias con un peso molecular medio de 626, se diluyen con 750 partes de ciclohexano, se agitan con 110 partes de una tierra decolorante ácida (conocida en el comercio como Tonsil AC, de la Südchemie A. G., de Munich) en un aparato mezclador de rotación muy rápida, durante 30 minutos y a 40-45°, y se separan por filtración. El filtrado se vuelve a tratar con 90 partes de Tonsil AC, en las mismas condiciones, y después se separa por filtración y se hidrogena el filtrado, en frío, con H₂ sobre paladio, para eliminar los enlaces dobles olefínicos eventualmente existentes. Luego se separa por destilación el ciclohexano y se calienta el residuo durante 1 hora a 230° y 0,1 mm de presión. Se obtienen 217 partes de un líquido límpido, casi incoloro, cuyo contenido de aminas está dentro de los límites abarcables.



294731

En concepto de antioxidantes entran particularmente en consideración:

- 5. - el 1,1,3-tri-(2-metil-4-hidroxi-5-tercibutil-fenil)-butano,
- el 2,6-di-(tercibutil)-4-metil-1-hidroxi-benceno,
- el 2-terciocetil-iminodibencilo,
- la 5-etil-10,10-difenil-fenosilazina,
- la N-fenil-alfa-naftilamina y
- 10. - el selenuro de dodecilo.

Los ejemplos que siguen ilustran la particular aptitud de las melaminas N,N',N"-substituidas, junto con antioxidantes, como lubricantes sintéticos, como líquidos hidráulicos y también como aceites para turbinas de gas. En ellos se emplean las unidades de medida del sistema métrico y las temperaturas están indicadas en grados centígrados.

15.

EJEMPLO 1.

20. Se calientan en 260°, durante 6 horas, 88 g (100 cc) del producto obtenido según la formulación A. Al mismo tiempo se hacen pasar por el líquido 5000 volúmenes de aire por hora. En este líquido están suspendidos dos trozos de acero dulce. El ataque al metal se expresa en mg/cm². La variación de la viscosidad producida durante el calentamiento se mide a 37,8° y se expresa en porcentaje. Al final de la prueba se mide el ácido formado y se le expresa en mg de KOH/g. La formación de cieno, o sea las porciones no disueltas que

25.

30.



294731 20-910

están dispersas en la mezcla reaccional, se determina por filtración y pesada y se expresa en mg/100 cc de producto. La capa insoluble, adherida al recipiente de la reacción, que se forma durante la oxidación es designada como barniz y se estima a ojo.

5.

Esta prueba sin aditivo, da:

Variación de la viscosidad +	16,0 %
Contenido de ácido	5,06
Cieno	11,4
10. Ataque al metal	0,08
Barniz:	muy intenso

a) 88 g (100 cc) del producto obtenido según la formulación A más 1 g de 1,1,3-tri-(2-metil-4-hidroxi-5-tercibutil-fenil)-butano dan, en la prueba anterior, los valores siguientes:

15.

Variación de la viscosidad +	6,4 %
Contenido de ácido	0,45
Cieno	8,8
20. Ataque al metal	0,06
Barniz	mediano

b) 88 g (100 cc) del producto obtenido según la formulación A más 1 g de 2,6-di-(tercibutil)-4-metil-1-hidroxibenceno dan en la prueba anterior los valores siguientes:

25.

294731



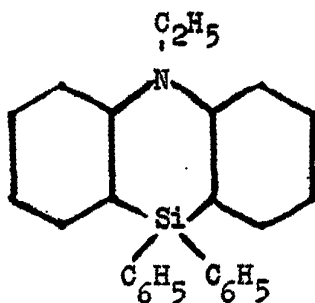
	Variación de la viscosidad +	5,6 %
	Contenido de ácido	0,55
	Cieno	20,1
	Ataque al metal	0,13
5.	Barniz :	escaso

c) 88 g (100 cc) del producto obtenido según la formulación A más 1 g de 2-tercioctil-iminobencilo dan en la prueba anterior los valores siguientes:

10.	Variación de la viscosidad +	4,7 %
	Contenido de ácido	0,48
	Cieno	7,1
	Ataque al metal	0,14
	Barniz :	escaso

15. d) 88 g (100 cc) del producto obtenido según la formulación A más 1 g de 5-etil-10,10-difenil-fenosilazina

20.



25.



294731

y 1 g de N-fenil-alfa-naftilamina dan, en la prueba anterior, los valores siguientes:

	Variación de la viscosidad	+	5,1	%
	Contenido de ácido		0,45	
5.	Cieno		9,6	
	Ataque al metal		0,12	
	Barniz	:	muy poco	

10. e) 88 g)100 cc) del producto obtenido según la formulación A más 1 g de selenuro de didodecilo dan, en la prueba anterior, los valores siguientes:

	Variación de la viscosidad	+	3,1	%
	Contenido de ácido		0,43	
	Cieno		25,6	
15.	Ataque al metal	.	0,13	
	Barniz	:	i ntenso	

E J E M P L O 2.

20. 60 partes del producto obtenido según la formulación A se deslíen con 38 partes de éster di-2-etil-hexanólico del ácido sebácico y 2 partes de 2-tercioc-til-iminodibencilo de modo que se origine un líquido homogéneo. Esta mezcla tiene una viscosidad de 7,3 centistokes a 98,8°.

25. = . =



294731

N O T A

Hecha la descripción del invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente suiza núm. 15'074/62, depositada el 21 de Diciembre de 1.962.

5. 1. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 279.179, por Procedimiento para la obtención de lubricantes sintéticos y/o como líquidos hidráulicos, caracterizadas por el hecho de obtener una composición de materia que contiene por lo menos una melamina N,N',N"-substituída que presenta en total 4 substituyentes de nitrógeno por lo menos, los cuales constan eventualmente de radicales hidrocarburos substituídos con ulterioridad e inertes y eventualmente de radicales heterocíclicos sueltos, pudiendo también 2 substituyentes radicados en el mismo nitrógeno, eventualmente con inclusión de otros heteroátomos, estar unidos cíclicamente, así como por lo menos un antioxidante y, eventualmente, otras materias de la serie de los aceites minerales muy depurados, de los aceites lubricantes sintéticos a base de éster, de los aceites de silicona, de los espesantes, de los agentes rebajadores del punto de solidificación, de los aditivos para alta presión y de los agentes anticorrosivos.

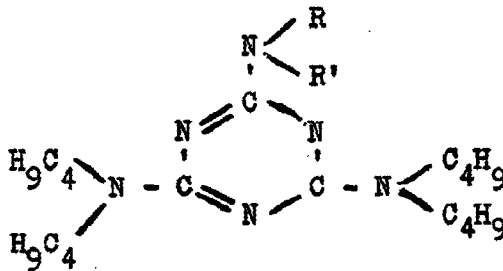


294731

2. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por contener la composición, en concepto de melamina, un compuesto de la fórmula

5.

10.



15.

en que

R y R' independientemente una de otra, significan respectivamente un grupo alquilo con 8 a 18, y de preferencia 12, átomos de carbono,

20.

o mezclas de tales compuestos.

25.

3. Mejoras según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizadas por contener la composición, como antioxidante, 1,1,3-tri-(2-metil-4-hidroxi-5-tercibutil-fenil)-butano, 2,6-di-(tercibutil)-4-metil-1-hidroxi-benceno, 2-terciocetil-iminodibencilo, 5-etil-10,10-difenil-fenossilacina, N-fenil-alfa-naftilamina o selenuro de dodecilo.

294731



4. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 279.179, por Procedimiento para la obtención de lubricantes sintéticos y/o como líquidos hidráulicos.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de catorce hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 20 de Diciembre de 1.963

J.R. GEIGY A.G.

p. a.

JAYE ISEFN BERALLES
R.P.