

23 ABR. 1964

P.- 25.942

U.S. 152.680



295251

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY, entidad -
norteamericana, establecida en Elizabeth, Nueva Jersey, Es-
tados Unidos de América, por:

" MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE COMPO-
SICIONES LUBRICANTES "

Esta invención está relacionada con lubricantes fluí-
dos o semi-fluídos que comprenden sales cálcicas de ácido -
graso en aceite, y que contienen una pequeña cantidad de un
aditivo estabilizante para prevenir la formación de gel en
5 presencia de agua. De forma particular la invención está re-
lacionada con aceite lubricante mineral que contiene sal -
cálcica de ácido acético y sal cálcica de un ácido graso de
C₇ a C₁₂, y un aditivo detergente de aceite lubricante co-
mo estabilizador.

10

Recientemente, las composiciones lubricantes que com



prenden aceite espesado con sal cálcica de ácido acético, en combinación con sal cálcica de ácido graso de elevado peso molecular, v.g. ácido graso de C_7 a C_{12} , han encontrado empleo muy extendido en aplicaciones comerciales. Estos lubricantes salinos-mixtos tienen buenas propiedades contra el desgaste y soportadoras de carga, que les hacen tener éxito comercial. Una gran salida comercial para lubricantes de este tipo es para la lubricación de los cilindros de los motores Diesel marinos.

Los motores Diesel marinos se utilizan mucho en la actualidad. En estos motores ha habido siempre un serio problema de desgaste con relación al pistón, a los anillos del pistón, y a la superficie de la camisa del cilindro. Este problema del desgaste ha sido agravado por la reciente tendencia, en aumento, a utilizar aceites combustibles del tipo de bajo costo residual conteniendo del 2 al 4% en peso de azufre, en comparación a los aceites combustibles destilados, anteriormente utilizados, que tenían menos del 1,5% en azufre. Desgraciadamente, a causa de su elevado contenido de azufre, los combustibles residuales tienden a aumentar mucho el desgaste de camisas y cilindros, debido en primer lugar a los ácidos corrosivos formados por la combustión del azufre, cuyos ácidos corroen las superficies de acero del motor.

Se ha descubierto que los requisitos para la lubricación de motores Diesel marinos que operan con combustibles de mucho azufre pueden satisfacerse espesando aceite mineral con el 3 al 12, preferiblemente del 5 al 9 % en peso, de un espesador que comprende sal cálcica de ácido acético o de su anhídrido, en combinación con sal cálcica de ácido graso que contiene de 7 a 12 átomos de carbono, en una proporción molar



de unos 11,5 a 25 equivalentes molares de dicho ácido o anhídrido acético por equivalente molar de dicho ácido graso de C₇ a C₁₂. Esto origina un lubricante viscoso o semi-fluido que impide el desgaste, neutraliza los ácidos corrosivos, proporciona las propiedades necesarias de presión extrema y así mismo satisface todos los requisitos para la lubricación - Diesel marina. Sin embargo, los lubricantes de este tipo se ha encontrado que son muy susceptibles a contaminación por - pequeñas cantidades de agua que tiende a gelificar al lubricante, de otra forma semi-fluido.. Esta contaminación con - agua puede tener lugar por condensación atmosférica, interfiriendo así con el almacenamiento y manejo del lubricante. La gelificación resultante es muy inconveniente puesto que interfiere con la alimentación forzada del lubricante a través de tubos alimentadores de pequeño diámetro por los cuales se pulveriza sobre los cilindros el motor Diesel.

Se ha descubierto ahora que mediante la incorporación de, aproximadamente, del 0,1 al 10,0 % en peso de ciertos aditivos estabilizadores, que se aumenta materialmente la capacidad del lubricante de absorber la contaminación por agua sin formación de gel. Además, se ha descubierto que estos aditivos estabilizadores aumentan también generalmente la extensibilidad de lubricante sobre los cilindros superiores - calientes de los motores Diesel marinos.

El aditivo estabilizador es preferiblemente un aditivo detergente de aceite lubricante, es decir, un material que tiene la propiedad de promover la limpieza del motor cuando se le incorpora a un aceite de motor de cárter. Se cree que estos aditivos detergentes impiden la formación de gel por - dispersar el agua y/o formar una capa protectora sobre las sa



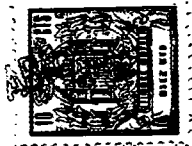
les.

Los aditivos detergentes que son operables incluyen los sulfonatos de petróleo, sulfonatos sintéticos de alquil-arilo, diversos fenolatos de alquilo, sulfofenolatos de alquilo, polímeros olefínicos fosfosulfurados, combinaciones varias de estos aditivos, etc. A continuación se dan descripciones específicas de varios de los anteriores tipos de aditivos detergentes.

Los sulfonatos de petróleo generalmente utilizados como detergentes de aceites lubricantes, son las sales metálicas alcalinotérreas solubles-en-aceite de ácidos sulfónicos de peso molecular elevado. Estos ácidos sulfónicos se producen por el tratamiento de aceites de petróleo de la clase - aceite lubricante con ácido sulfúrico fumante y tienen generalmente pesos moleculares de aproximadamente 300 a 700, v.g. 350 a 500. Los sulfonatos de petróleo son bien conocidos en este campo y han sido descritos en numerosas patentes, v.g. patente de EEUU 2.467.176.

Los sulfonatos detergentes pueden también derivarse sintéticamente a partir de ácidos sulfónicos de alquil-arilo relativamente puros, que tienen de unos 10 a 33 átomos de carbono por molécula. Por ejemplo, pueden utilizarse los productos sulfonados de productos aromáticos alquilados tales como benceno, tolueno, xileno, naftaleno, alquilados con olefinas, o polímeros olefínicos del tipo del polipropileno, poliisobutileno, etc.

Ejemplos específicos de los dos tipos anteriores de sulfonatos incluyen, sulfonato cálcico de petróleo, sulfonato bórico de petróleo, sulfonato cálcico de di-C₈-alquilbenceno, sulfonato bórico de di-C₉-alquilbenceno y sulfonato -



cálcico de C_{16} -alquilbenceno; en donde dichos grupos C_8 -alquilo se derivan del isobutileno; dicho grupo C_9 -alquilo se obtiene del tripropileno y dichos grupos C_{16} -alquilo son obtenidos del tetraisobutileno.

5 Los sulfonatos anteriores pueden ser, bién sulfonatos neutros, es decir, con el ácido sulfónico neutralizado con una cantidad de equivalente molar igual de base metálica, o bién los sulfonatos pueden ser del tipo denominado de "alta alcalinidad". En el último caso la base metálica adicional, en exceso de la requerida para la simple neutralización, se hace reaccionar con el ácido sulfónico para formar un producto alcalino que puede insuflarse con anhídrido carbónico. Los trabajos recientes han indicado que estos sulfonatos denominados de "alta alcalinidad" no son ni más ni menos que dispersiones de sulfonatos neutros y un carbonato del metal utilizado, cuyas dispersiones se cree que existen en forma de sales coloidales. En cualquier caso, el término sulfonato, tal como se utiliza aquí y en el capítulo de reivindicaciones anexo, incluye ambos sulfonatos, los neutros y los denominados de "alta alcalinidad" (o alto contenido metálico).

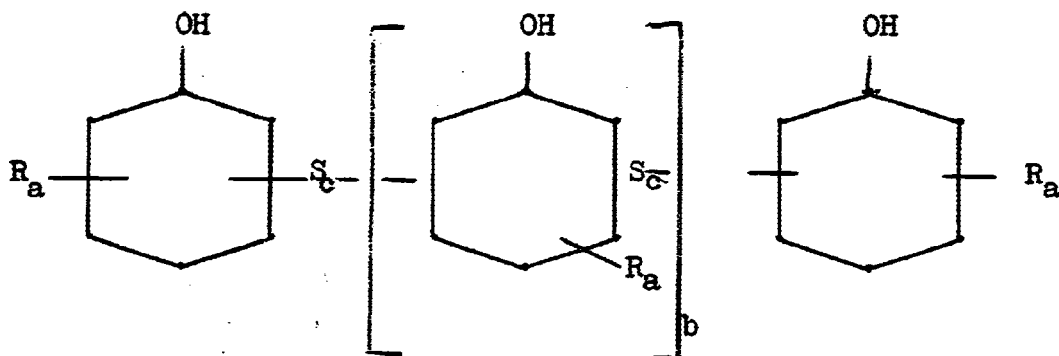
15 Los fenolatos de alquilo utilizados en esta invención son bién conocidos e incluyen las sales de metal alcalino y alcalinotérreo, solubles-en-aceite, de fenoles alquilados con uno a tres grupos alquílicos por grupo fenólico. Dicho grupo alquílico puede ser de cadena ramificada o recta y contendrá generalmente de unos 5 a 20 átomos de carbono por grupo alquílico, y preferiblemente de 9 a 16 átomos de carbono por grupo alquílico.

25 Los sulfuros de fenolato son también bién conocidos en este campo. Los más importantes de estos materiales son sales

295251



metálicas solubles-en-aceite de sulfuros de fenol que pueden caracterizarse por la siguiente fórmula:



10 En donde R representa un grupo alquílico, a es 0 a 4, b es 0 a 10, y c es 1 a 5. El metal utilizado para formar el fenolato puede ser aluminio, cobalto, crome, sodio, plomo, estaño, etc. ó los metales alcalinotérreos como calcio, bario, estroncio y magnesio. Cada grupo alquílico puede contener 5 a 20, v.g., 7

15 a 12 átomos de carbono de cadena lineal o ramificada. Ejemplos específicos de los sulfuros de fenolato incluyen el sulfuro - de fenol-terciario-octil-bárico, sulfuro de terciario-octil-fenil-cálcico, sulfuro de fenol-terciario-octil-cálcico y bórico, sulfuro de fenol-terciario-amil-bárico, sulfuro de fenol-terciario-amil cálcico, sulfuro de fenol-nonil-bárico, etc.

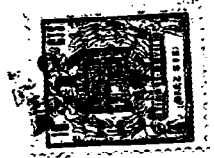
20

Los sulfuros de alquilfenolato y de fenolato de alta al calinidad (v.g. alto contenido metálico), están también incluidos en las descripciones anteriores. Estos materiales se preparan haciendo reaccionar el sulfuro de alquilfenol o de

25 fenol con un exceso de base metálica y neutralizando después el producto básico, generalmente insuflando CO₂.

Las olefinas fosfosulfuradas son también bien conocidas y se preparan haciendo reaccionar una olefina o un polímero - olefínico con S₅P₂ para formar ácido ditiofosfórico. Más espe

30 cíficamente, las olefinas fosfosulfuradas se preparan general



mente haciendo reaccionar pentasulfuro de fósforo con una poliolefina que tenga de 2 a 6 átomos de carbono por grupo monómero y un peso molecular en el intervalo de 500 a 200.000 Staudinger. Particularmente preferidos son los polibutenos -
5 tratados con P_2S_5 que tengan un peso molecular Staudinger - en el intervalo de 600 a 2.000. Las poliolefinas fosfosulfuradas se preparan normalmente haciendo reaccionar el pentasulfuro de fósforo y la poliolefina a una temperatura de 65 a 315°C, durante un periodo en el intervalo de 0,5 a 15 horas.
10

Los lubricantes de la invención pueden prepararse - por neutralización simultánea (o coneutralización) de una mezcla de los ácidos con el hidróxido y/o carbonato de calcio in situ en aceite lubricante mineral. El material coneutralizado se deshidrata calentando aproximadamente de 120 a 175 °C, preferiblemente de 150 a 160°C. Generalmente es deseable utilizar un ligero exceso de base, v.g. cal, a fin de formar un producto final ligeramente alcalino., v.g. de 0,05 a 0,2% en peso de alcalinidad expresada en relación del NaOH. Esta
15 alcalinidad en exceso actúa neutralizando adicionalmente los ácidos corrosivos durante el empleo y también comunica condiciones de mayor estabilidad. Después de la deshidratación, - la composición puede enfriarse y añadirse el aditivo estabilizador. Para fines económicos en el calentamiento durante la
20 fabricación en gran escala, pueden hacerse concentrados del 35 al 50 % en peso de las sales cálcicas mixtas en el aceite mediante la técnica de preparación in situ y diluirse después con aceite adicional para formar el lubricante terminado.
25

Pueden añadirse diversos aditivos al lubricante terminado en cantidades de 0,1 a 10,0 % en peso, en relación al
30

295251



peso de lubricante terminado. Entre los aditivos que pueden añadirse están los inhibidores de corrosión tales como el nitrito sódico, lanolina, estearina de grasa de lana; antioxidantes tales como fenil- α -naftil-amina; agentes de presión extrema auxiliares; colorantes; etc.

Ejemplo I.

Se preparó un lubricante salino mixto cálcico, semi-fluido, que tenía la siguiente formulación:

10

	<u>% en peso</u>
Acido acético glacial	3,84
Acido wecoline AAC	0,93
Cal	2,70
Aceite lubricante nafténico de 80 SUS. a 100°C	92,33
Fenil- α -naftilamina	0,20

15

La cal y aproximadamente 1/8 del aceite se mezclaron íntimamente, y a continuación se añadió alrededor de 1/3 de los ácidos Wecoline ACC (una mezcla comercial de ácidos de coco que consiste de alrededor de 46 % en peso de ácido capríco, alrededor del 28 % en peso de ácido caprílico y sobre un 26 % en peso de ácido laúrico). Entonces se añadió todo el ácido glacial, con homogenización, a una velocidad lenta con el fin de mantener la temperatura de la masa de reacción por debajo de 82°C. Entonces fué añadido el resto del ácido Wecoline AAC, la masa de reacción mezclada completamente y calentada a continuación a una temperatura máxima de aproximadamente 152°C, que se mantuvo durante 2 horas, después de lo cual se desconectó la calefacción y se comenzó el enfriamiento.

25

30

29525

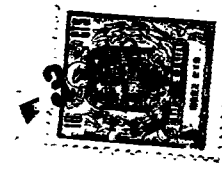


Se añadió aproximadamente un doceavo del aceite de 80 SUS. Una vez enfriado el material a 105°C, se añadió la fenil- α -naftilamina. A continuación se añadió el resto del aceite. El producto resultante se pasó por un homogenizador Cornell y se filtró a través de un Cuno Strainer (Colador Cuno) de malla de 0,15 milímetros.

Al lubricante salino mixto descrito anteriormente se añadió diversas cantidades de Detergente A, que es una solución de aceite mineral que contiene alrededor del 70 % de poliisobutileno fosfosulfurado. Este poliisobutileno fosfosulfurado se preparó haciendo reaccionar poliisobutileno de un peso molecular aproximado de 780-1100 (Staudinger) con el 15 % en peso, con respecto al peso de poliisobutileno, de P_2S_5 a aproximadamente 219°C durante unas 8 horas en atmósfera de nitrógeno.

Al lubricante salino mixto descrito anteriormente se añadieron diversas cantidades de un detergente de aceite lubricante denominado Detergente B. Una preparación típica del Detergente B es la siguiente: Una disolución aceitosa de nonil-fenol que consistía de 60 a 65 % en peso de mono-nonil-fenol y del 40 al 35 % en peso de di-nonil-fenol (los grupos nonilos son grupos tripropileno) se calentó con hidróxido bórico pentahidratado a aproximadamente 127°C durante unas 3 horas. En esta mezcla se insufló entonces nitrógeno hasta que el contenido de agua de la mezcla de reacción quedó reducido a aproximadamente de 0,8 a 1,6 % en peso. La composición se mantuvo a 127-135°C y entonces se insufló CO_2 durante varias horas hasta que se obtuvo una relación en peso de Ba/ CO_2 comprendida entre 3,4:1 a 4,4:1. Lo anterior da por resultado una dispersión aceitosa de fenolato de nonil-bario de elevada

295251



alcalinidad que se hace reaccionar luego a 149°C, mientras -
se insufla nitrógeno, con una disolución aceitosa de poliiso-
butileno, tratado con P_2S_5 , de peso molecular 780-1100 (Deter-
gente A). La composición resultante se filtró.

5 A continuación se dan las cantidades relativas de mate-
riales reaccionantes en partes por peso, utilizadas en la -
preparación de Detergente B.

	Poliisobutileno tratado con P_2S_5	27,0
10	$Ba(OH)_2 \cdot 5H_2O$ como BaO	10,6
	Alquil-fenol	11,7
	CO_2	2,5
	Aceite diluyente inerte mineral	48,2

15 A la composición anterior preparada se añadieron canti-
dades variables de agua, y se llevaron a cabo una serie de -
ensayos centrífugos mediante centrifugación a 1500 r.p.m. du-
rante 4 horas en una centrífuga que tenía un radio de centri-
fugación efectivo de 27 centímetros.

20 Las composiciones ensayadas y los resultados obtenidos
se resumen en la siguiente tabla.

295251



EFEECTO DE DETERGENTES Y AGUA SOBRE LA ESTABILIDAD DEL FUERTIFICANTE SALINO MIXTO CALCICO

%	0%				0.005			
	en vol. de agua añadida		Detergente, % en peso		en vol. de agua añadida		Detergente, % en peso	
Ensayo centrífugo	%		%		%		%	
	de suero	de sólidos	de suero	de sólidos	de suero	de sólidos	de suero	de sólidos
	3.0	0.7	3.0	0.7	3.0	0.4	3.0	0.4
%	de gel + sólidos		de gel + sólidos		de gel + sólidos		de gel + sólidos	
	0.7	0.85	0.7	0.85	4.0	1.0	0.8	1.0
	0.02		0.02		0.40		0.40	
Ensayo centrífugo	%		%		%		%	
	de suero	de sólidos	de suero	de sólidos	de suero	de sólidos	de suero	de sólidos
	50	0.3	50	0.3	50	0.3	50	0.3
%	de gel + sólidos		de gel + sólidos		de gel + sólidos		de gel + sólidos	
	50	3.0	50	3.0	50	0.7	50	3.0
	0.9		0.9		1.2		1.2	



Como puede verse en la tabla anterior, el lubricante per se, es decir, con 0 % de agua y 0 % de detergente, mostró el 0,7 % de separación total en el ensayo centrífugo de gel y sólidos. La separación de 3 % de suero significa tan sólo que se separó una capa aceitosa clara igual al 3 % de la muestra total separada. A pesar de que no es deseable esta separación de suero, ello no constituye un inconveniente serio, es decir, la capa del aceite claro se volverá a mezclar fácilmente en la composición total al agitar. Por otra parte, la formación de gel y sólidos es más grave, puesto que la simple homogenización no mezclará esta forma de precipitado en la composición total. En realidad esta separación de gel y sólidos es un problema grave, puesto que puede originar una obturación de los conductos alimentadores de pequeño diámetro de los sistemas de lubricación formada centralizados. Se observará que la adición de Detergentes A y B no tiene efecto significativo cuando no se añadió agua libre al lubricante.

Después de la adición de 0,005 % en volumen de agua libre al lubricante salino mixto la formación de gel fue considerable, ascendiendo hasta 3,6 %, mientras que la cantidad total de gel y sólidos fue del 4,0 %. Sin embargo, la presencia del 0,5 % en peso de Detergente A impidió la formación de gel. La presencia del 0,5 % del Detergente B también tenía un efecto beneficioso según se observó por la baja cifra de gel más sólidos del 1,0 %. Los datos indican que el agua libre que contamina el lubricante salino-mixto no protegido origina la formación de gel que tiende a separarse, mientras que los detergentes impiden dicha formación de gel. Cuando la contaminación de agua alcanza el 0,2 % en volumen, la for



mación de gel de lubricante salino-mixto no protegido asciende al 50 %, formándose también el 50 % de suero. La adición de los Detergentes A y B protege materialmente al lubricante contra esta formación de gel y de suero. Los datos en la contaminación de agua del 0,40 % indican aún la eficacia de los Detergentes A y B.

Para ilustrar más la invención, se añade el 7 % en peso de sulfonato cálcico al 93 % en peso del lubricante salino mixto semifluído del Ejemplo I. La parte de ácido sulfónico del sulfonato cálcico puede prepararse alquilando benceno con polipropileno para obtener un peso molecular medio de aproximadamente 450. La composición resultante tendrá una resistencia mejorada a la gelificación acuosa y buena extensibilidad, es decir, capacidad de humedecerse y extenderse uniformemente sobre superficies calientes metálicas lubricadas.

En resumen, la presente invención está dirigida a la adición de aditivos detergentes a un lubricante mixto cálcico preparada a partir de ácido acético o de su anhídrido y de ácido graso de C_7 a C_{12} . Los aditivos detergentes impiden la formación de gel motivada por la contaminación con agua de la sal mixta y mejoran también generalmente la extensibilidad del lubricante. Si interesa impedir la formación de gel por el agua, entonces bastará generalmente, en la mayoría de las condiciones, del 0,1 al 4,0 % en peso de aditivo detergente. Esta cantidad de detergente también mejorará la extensibilidad. Sin embargo, mayores cantidades de detergente, v.g. del 4 al 10 % en peso, mejoran la extensibilidad aún más, mejorando al mismo tiempo la resistencia a la formación de gel.



La extensibilidad, tal como se usa aquí, es la capacidad de lubricante a extenderse sobre una superficie metálica caliente. La extensibilidad puede medirse haciendo caer una gota de lubricante sobre una placa caliente (v.g. que tenga una temperatura superficial de 213°C) y midiendo el diámetro a que se extiende la gota. Cuanto mayor sea dicho diámetro mayor es la extensibilidad.

10

N O T A

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

15 1.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones lubricantes que comprenden una cantidad importante de aceite lubricante mineral, aproximadamente de 3 a 12 por ciento en peso de sales mixtas de calcio de ácido acético y ácido graso C_7 a C_{12} en una relación molar de dicho ácido acético a dicho ácido graso de 11,5:1 a 25:1 y aproximadamente 0,1 a 10,0 por ciento en peso de aditivo detergente del aceite lubricante capaz de estabilizar dicha composición contra separación en caso de contaminación por agua de dicha composición, estando seleccionado dicho aditivo detergente del grupo que
25 consta de sales solubles en aceite de metales alcalinos y alcalino-térreos de alcohol fenol que tiene de aproximadamente 5 a 20 átomos de carbono en cada grupo alcohol y aproximadamente 1 a 3 grupos alcohol por grupo fenol, polímeros tratados por P_2S_5 de olefinas C_2 a C_5 , teniendo dichos polímeros
30



pesos moleculares en el margen de aproximadamente 500 a 200.000 Staudinger, y productos de reacción de dichas sales de dichos alcohol fenoles y dichos polímeros.

5 2.- Mejoras de acuerdo con el punto 1 caracterizadas porque dichas composiciones contienen una sal metálica de un alcohol fenol.

3.- Mejoras de acuerdo con el punto 1 caracterizadas porque dichas composiciones contienen una poliolefina tratada por P_2S_5 .

10 4.- Mejoras de acuerdo con los puntos 1 a 3 caracterizadas porque la cantidad de dicho aditivo detergente es aproximadamente de 0,1 a 4,0 por ciento en peso.

15 5.- Mejoras de acuerdo con los puntos 1 a 4 caracterizadas porque dichas composiciones comprenden de 5 a 9 por ciento en peso de dichas sales mixtas de calcio.

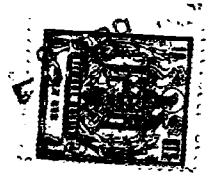
20 6.- Mejoras de acuerdo con el punto 1 caracterizadas porque dicho aditivo detergente es poliisobutileno fosfosulfurado, teniendo dicho poliisobutileno un peso molecular que oscila desde aproximadamente 780 hasta aproximadamente 1.100.

25 7.- Mejoras de acuerdo con el punto 1 caracterizadas porque dicho aditivo detergente se prepara por reacción de un hidróxido de bario con nonil fenol, soplando con CO_2 para obtener una relación de peso de Ba a CO_2 de aproximadamente 3,4:1 a 4;4:1, haciendo reaccionar luego con un poliisobutileno fosfosulfurado.

8.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones lubricantes.

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

29525



Esta Memoria consta de diez y seis hojas escritas a
máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

P.A. - 3 ABR 1956

Alfonso de Elzaburo
Por Pedro

295251

RAP.

M.A.