

22 303 727

303727



303727

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 3 de septiembre de 1.964, con el nº. 303.727

en

E S P A Ñ A

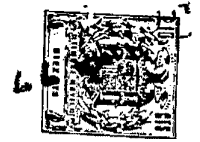
por VEINTE años

a nombre de MONSANTO COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri, Estados Unidos de América, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE BASES DE SCHIFF"

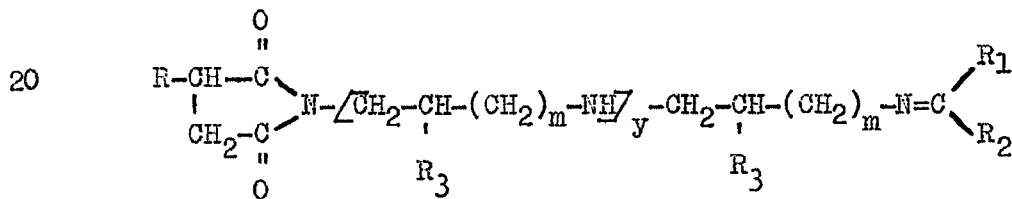
La presente invención se refiere a nuevas bases de Schiff y materiales afines, útiles como detergentes en composiciones de aceites lubricantes.

5 Bajo las condiciones que se encuentran en un
tanto por ciento elevado de la conducción actual de auto-
móviles (esto es, la llamada conducción de parada-marcha),
los motores de automóvil no consiguen sus temperaturas de
funcionamiento más convenientes y eficaces. Como resulta-
do, se forman grandes cantidades de productos indeseables
10 que, llegado el caso, se introducen en el cárter del ci-



güenial, donde tienden a depositarse sobre las partes inte-
 riores del motor, lo que tiene como consecuencia un fun-
 cionamiento más ineficaz del motor. En la práctica actual,
 la deposición de tales productos se hace mínima incorpo-
 5 rando detergentes que contienen metal a los aceites lubri-
 cantes. Sin embargo, el uso de detergentes que contienen
 metal puede formar depósitos de ceniza en las cámaras de
 combustión de los motores, ensuciando las bujías y crean-
 do otros problemas y, en consecuencia, los que trabajan
 10 en el ramo desean encontrar detergentes adecuados exentos
 de metal o sin ceniza.

Se ha descubierto ahora que ciertas bases de
 Schiff o arilidén aminas son útiles como detergentes exen-
 tos de metal o sin ceniza, para composiciones de aceite
 15 lubricante, y especialmente cuando tales composiciones se
 usan a temperaturas relativamente bajas del motor. Las
 aminas que constituyen el tema de la presente invención
 se pueden representar por la estructura:



donde R es un radical polialquenoilo que tiene un peso mo-
 lecular comprendido entre aproximadamente 500 y aproxima-
 25 damente 2500, preferiblemente entre aproximadamente 800 y
 aproximadamente 1500; R₁ es un radical fenilo, naftilo o
 furfurilo; R₂ es hidrógeno, o un radical alcoholilo que con-
 tenga de 1 a 20 átomos de carbono, un radical fenilo, naf-
 tilo o furfurilo; y R₃ se selecciona de entre hidrógeno y
 30 radicales alcoholilo que tengan de 1 a 3 átomos de carbono;

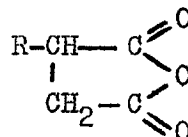
127



m es un número entero comprendido entre 0 y 3; e y es un número entero comprendido entre 1 y 4.

Las bases de Schiff de la presente invención se pueden preparar haciendo reaccionar:

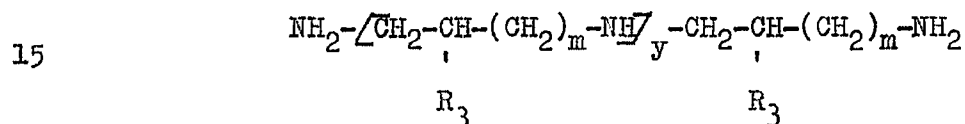
- 5 (a) un anhídrido polialquenilsuccínico representado por la estructura:



10

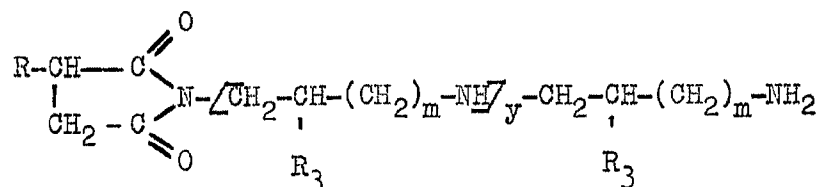
o el ácido del mismo, con

- (b) una poliamina representada por la estructura:



produciendo un producto intermedio, una imida (que es una polialquenilsuccinimidoazaalcoholilamina) representada por la estructura:

20

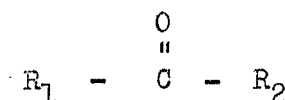


25

la cual, a su vez, se hace reaccionar con

- (c) un compuesto aromático o heterocíclico que contiene carbonilo, representado por la estructura:

30



303727

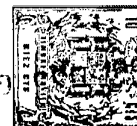


donde R, R₁, R₂, R₃, m e y tienen el significado anterior
mente descrito. Las relaciones molares entre (a):(b):(c)
serán aproximadamente 1:1:1, respectivamente.

5 Los anhídridos o ácidos polialquenilsuccínicos
útiles para preparar las bases de Schiff de la presente
invención se pueden preparar a partir de una olefina o po
límero de olefina, y anhídrido maleico. Preferiblemente
se usa un polímero de una olefina inferior, o un copolíme
ro de olefinas inferiores, por ejemplo polímeros de etile-
10 no, propileno, butileno, isobutileno, y mezclas de los
mismos, que tienen pesos moleculares comprendidos entre
aproximadamente 500 y aproximadamente 2500, pero preferi-
blemente entre aproximadamente 800 y aproximadamente
15 1500. La preparación de los anhídridos polialquenilsuccíni-
cos se realiza de la mejor forma a temperaturas del orden
de aproximadamente 150°C hasta 250°C, haciendo reaccionar
anhídrido maleico con el polímero de olefina en relacio-
nes molares comprendidas entre 1:1 y aproximadamente 5:1,
respectivamente. Puesto que la reacción entre la olefina
20 y el anhídrido maleico puede no ser completa, el anhídri-
do polialquenilsuccínico resultante puede contener algo de
olefina sin reaccionar, que se puede dejar que permanezca
como diluyente sin efectos perjudiciales sobre el comporta-
miento de los compuestos de la presente invención.

25 Las poliaminas útiles para preparar las bases de
Schiff de la presente invención son azaalcohilén aminas de
las que se dispone comercialmente, pero que también se
pueden preparar a partir de dicloruros de alcoholeno y amo-
níaco. Son ejemplos de tales aminas la dietilén triamina,
30 dipropilén triamina, dibutilén triamina, dipentilén tria-

303727



mina, trietilén tetramina, tripropilén tetramina, tetraetilén pentamina, pentaetilén hexamina, y similares.

Como es evidente por la descripción de los compuestos de la presente invención, los compuestos que contienen carbonilo pueden ser un aldehído o una cetona. Los aldehídos útiles para preparar las bases de Schiff de la presente invención pueden ser de naturaleza aromática o heterocíclica. Son ejemplos representativos de tales aldehídos, cuando R_1 es un radical fenilo y R_2 es hidrógeno, el benzaldehído; benzaldehído alcohol-sustituído, por ejemplo 2-, 3- y 4-metilbenzaldehído, 2,6- y 3,5-dimetilbenzaldehído, 2-, 3- y 4-etilbenzaldehído, 4-isopropilbenzaldehído, 2-isobutilbenzaldehído, 4-octilbenzaldehído, 2,3,6- y 2,4,5-trimetilbenzaldehído, 2,3,5,6-tetrametilbenzaldehído; 2-hidroxi-5-metilbenzaldehído; benzaldehído halógeno-sustituído, por ejemplo 2-fluorobenzaldehído, 2-, 3- y 4-clorobenzaldehído, 2-, 3- y 4-bromobenzaldehído, 2-yodobenzaldehído, 3,4-diclorobenzaldehído, 2,3,5-triclorobenzaldehído, pentaclorobenzaldehído, 2-trifluorometilbenzaldehído; benzaldehído alcoxi-sustituído, por ejemplo 2- y 3-metoxibenzaldehído, 4-metoxibenzaldehído (aldehído anísico), 2-, 3- y 4-etoxibenzaldehído, 2,3- y 3,4-dimetoxibenzaldehído, 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído (vainillina), 3-etoxi-4-hidroxibenzaldehído, 3,4,5-trimetoxibenzaldehído, 4-metoxi-3-hidroxibenzaldehído (isovainillina); benzaldehído hidroxí-sustituído, por ejemplo 2-hidroxibenzaldehído (aldehído salicílico), 4-hidroxibenzaldehído, 2-hidroxi-4-clorobenzaldehído, 2-etil-4-hidroxibenzaldehído, 2,6- y 3,5-dihidroxibenzaldehído, 2,4,6-trihidroxibenzaldehído. Otros sustituyentes pueden incluir nitro, como



en el 2-nitrobenzaldehido; amino, como en el 2-aminobenzal-
dehido y 4-dietilaminobenzaldehido; benciloxi, como en el
3-benciloxibenzaldehido; carbonilo, como en el ácido ben-
zaldehido-2-carboxílico y ácido 2-hidroxibenzaldehido-3-
5 carboxílico, fenoxi, como en el 2-fenoxibenzaldehido; vini-
lo, como en el 2-vinilbenzaldehido; y ciano, como en el
2-cianobenzaldehido.

En el caso de que R_1 sea un radical naftilo y
 R_2 sea hidrógeno, los aldehidos de partida típicos son,
10 por ejemplo, 1- y 2-naftaldehido, 4-metoxi-1-naftaldehido,
1-hidroxi-2-naftaldehido, 4-fenil-2-naftaldehido, y simi-
lares. Cuando R_1 es un radical furfurilo y R_2 es hidróge-
no, los aldehidos de partida incluyen 2- y 3-furfuraldehi-
do, 5-metilfurfuraldehido, 5-hidroxi-2-furfuraldehido, y
15 similares.

Cuando R_2 no es hidrógeno, el compuesto aromáti-
co o heterocíclico que contiene carbonilo es una cetona,
que puede ser de estructura aromática, heterocíclica o
mixta.

20 Las cetonas útiles para preparar las bases de
Schiff de la presente invención están representadas por
los siguientes ejemplos no limitativos: acetofenona, pro-
pionfenona, butirofenona, pelargonofenona, caprifenona,
hendecanofenona, acetonaftona, capronaftona, araquidofeno-
25 na, estearonaftona, benzoína, metil-2-naftilcetona, benzo-
fenona, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona, 4-metil benzo-
fenona, 4,4'-dimetil benzofenona, 2-, 3- y 4-hidroxi benzo-
fenona, 4,4'-dihidroxi benzofenona, 1-naftilcetona,
4-metil-1-naftil 1-naftil cetona, 4-metoxi-1-naftil 1-naf-
30 til cetona, 4-amino-1-naftil 1-naftil cetona, 1-naftil fe

nil cetona, furfuril cetona, metil furfuril cetona, fenil furfuril cetona, 1-naftil furfuril cetona.

Las imidas intermedias anteriormente descritas se pueden preparar calentando una solución en tolueno, o solución en otro hidrocarburo, de un anhídrido polialquénilsuccínico y una poliamina, a temperaturas del orden de aproximadamente 50°C hasta aproximadamente 200°C, usando relaciones molares de anhídrido a poliamina aproximadamente iguales a 1:1, mientras que al mismo tiempo se elimina continuamente el agua formada en la reacción. A continuación se dan ejemplos típicos de las imidas que se usan para preparar las bases de Schiff de la presente invención. En ellos, al dar nombre a las imidas y bases de Schiff, el peso molecular aproximado de la cadena de polialquénilo está representado por el número entre paréntesis después del nombre del grupo polialquénilo, en cada compuesto particular.

- 5- $\overline{\text{polipropenil}}$ (900)succinimido $\overline{7}$ -3-azapentilamina,
- 7- $\overline{\text{polietenil}}$ (1200)succinimido $\overline{7}$ -4-azeheptilamina,
- 8- $\overline{\text{polietenil}}$ (1500)succinimido $\overline{7}$ -3,6-diazaoctilamina,
- 9- $\overline{\text{polipropenil}}$ (1800)succinimido $\overline{7}$ -5-azanonilamina,
- 9- $\overline{\text{polibutenil}}$ (900)succinimido $\overline{7}$ -5-azanonilamina,
- 8- $\overline{\text{polibutenil}}$ (980)succinimido $\overline{7}$ -3,6-diazaoctilamina,
- 11- $\overline{\text{polibutenil}}$ (1350)succinimido $\overline{7}$ -3,6,9-triazaundecilamina,
- 11- $\overline{\text{polipropenil}}$ (980)succinimido $\overline{7}$ -3,6,9-triazaundecilamina.

Las imidas, tal como se ha descrito anteriormente, se hacen reaccionar después con un compuesto aromático o heterocíclico que contiene carbonilo, al tiempo que



se elimina continuamente de la reacción el agua formada durante la reacción, para proporcionar las bases de Schiff de la presente invención. Para proporcionar un medio de reacción, y para facilitar la eliminación de agua de la reacción, la preparación de las presentes bases de Schiff se efectúa generalmente en un disolvente hidrocarbonado, por ejemplo tolueno o xileno. Análogamente, la preparación de las bases de Schiff de la presente invención se puede efectuar en una solución o dispersión de aceite mineral, o se puede usar el aceite mineral en combinación con un disolvente hidrocarbonado. Las temperaturas adecuadas para preparar las bases de Schiff de la presente invención, a presión atmosférica, son del orden de 50°C a 200°C.

15 Son ejemplos típicos de las bases de Schiff de la presente invención:

N-bencilidén-5-polipropenil(1500)succinimido-3-azapentilamina,

20 N-bencilidén-7-polibutenil(980)succinimido-4-azaheptilamina,

N-furfurilidén-7-polibutenil(900)succinimido-4-azaheptilamina,

N-bencilidén-8-polibutenil(1350)succinimido-3,6-diazaoctilamina,

25 N-(3-isopropilbencilidén)-8-polibutenil(1300)succinimido-3,6-diazaoctilamina,

N-bencilidén-11-polibutenil(900)succinimido-3,6,9-triazaundecilamina,

30 N-naftilidén-11-polibutenil(900)succinimido-3,6,9-triazaundecilamina,



N-furfurilidén-11-polibutenil(980)succinimido-
3,6,9-triazaundecilamina,

N-(3-metil-4-hidroxibencilidén)-11-polibutenil
(900)succinimido-3,6,9-triazaundecilamina,

5 N-(2-clorobencilidén)-11-polibutenil(980)succi-
nimido-3,6,9-triazaundecilamina,

N-difenilmetilén-5-polibutenil(980)succinimido-
3-azapentilamina,

10 N-feniletilmetilén-7-polibutenil(1000)succinimi-
do-4-azaheptilamina,

N-naftilpropilmetilén-5-polipropenil(1200)succi-
nimido-3-azapentilamina,

N-naftilfenilmetilén-7-polibutenil(1100)succini-
mido-4-azaheptilamina, y similares.

15 En los siguientes ejemplos detallados no limita-
tivos se ilustra la preparación de las bases de Schiff de
la presente invención, en los cuales las partes son par-
tes en peso, a no ser que se indique lo contrario.

Ejemplo 1

20 En un recipiente de reacción adecuado, provisto
de agitador mecánico, camisa de calentamiento, termómetro,
aparato Dean-Stark y condensador, que contenía 200 ml de
tolueno y 74,3 partes de dietilén triamina, se cargaron
25 917 partes de anhídrido polibutenil(980)succínico. Se car-
garon 200 ml adicionales de tolueno que contenía una can-
tidad catalítica de ácido p-toluén sulfónico, y luego se
calentó la mezcla resultante, hasta reflujo, con agita-
ción, y se mantuvo a reflujo hasta que cesó el desprendi-
30 miento y recogida de agua. Luego se enfrió la mezcla de

303727



reacción hasta aproximadamente 70°C, se cargaron 76,4 partes de benzaldehído, y se continuó el calentamiento a reflujo hasta que cesó el desprendimiento y recogida de agua. Luego se separó el tolueno bajo vacío, dejando 1052
5 partes de N-bencilidén-5-polibutenil(980)succinimido-3-azapentilamina, que dio, por análisis, 2,72% de nitrógeno, y que tenía un índice de base igual a 1,08.

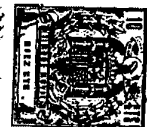
Ejemplo 2

10 De la misma forma que en el Ejemplo 1, 148 partes de anhídrido polibutenil(1315)succínico y 8,9 partes de dietilén triamina en tolueno se calentaron a reflujo hasta que cesó el desprendimiento y recogida de agua. La inida resultante se hizo reaccionar a continuación con
15 9,1 partes de benzaldehído, y se continuó el reflujo hasta que cesó el desprendimiento de agua. Se separó el tolueno, dando 165 partes de N-bencilidén-5-polibutenil(1315)succinimido-3-azapentilamina que dio por análisis 1,37% de nitrógeno, con un índice de base igual a 0,54.

20

Ejemplo 3

De la misma forma que en el Ejemplo 1, 230 partes de anhídrido polibutenil(980)succínico y 25,2 partes de trietilén tetramina en 120 ml de tolueno se calentaron
25 a reflujo hasta que cesó el desprendimiento y recogida de agua. Después de enfriar se añadieron 18,3 partes de benzaldehído, y luego se continuó el reflujo hasta que cesó la nueva recogida de agua. Se separó el tolueno, dando
30 268 partes de N-bencilidén-8-polibutenil(980)succinimido-3,6-diazaoctilamina.



22

Ejemplo 4

De la misma forma que en el Ejemplo 1, 150 partes de anhídrido polibutenil(980)succínico y 22,1 partes de tetraetilén pentamina en tolueno se calentaron a reflujo y se agitaron hasta que cesó el desprendimiento y recogida de agua. Después de enfriar se añadieron 12,4 partes de benzaldehído, y luego se continuó el reflujo hasta que cesó el nuevo desprendimiento y recogida de agua. Se separó el tolueno, dando 178 partes de N-bencilidén-12-polibutenil(980)succinimido-3,6,9-triazadecilamina, que dio por análisis 4,6% de nitrógeno, con un índice de base igual a 2,09.

A continuación, en la Tabla I, se dan ejemplos adicionales de otras bases de Schiff de la presente invención, y materiales usados para su preparación. En la tabla se dan solamente la parte alquenilo, o polialquenilo, del anhídrido polialqueniilsuccínico, y el peso molecular medio de tal parte; DELTA significa dietilén triamina, TETA significa trietilén tetramina, y TEPA significa tetraetilén pentamina.

303727

Tabla I

Ejemplo nº	Parte alquénica del anhídrido alquénilsucínico (peso molecular del grupo alquénico)	Poliéter amónico	Compuesto que contiene carbonilo	Relación molar (a):(b):(c)	Producto
	(a)	(b)	(c)	(a):(b):(c)	
5	Polibutenil (980)	DETA	Acetofenona	1:1:1	N-(6-(alfa-metilbencilidén-3,6-diazahexil)-polibutenil (980) succinimida
6	Polibutenil (980)	TETA	Benzofenona	1:1:1	N-(9-difenilmetilén-3,6,9-triazanonil)-polibutenil (980) succinimida
7	Polibutenil (1350)	TEPA	Naftil propil cetona	1:1:1	N-(12-naftilbutilmetilén-3,6,9,12-tetraazadodecil)-polibutenil (1350) succinimida
8	Polibutenil (980)	TEPA	Furfural	1:1:1	N-(12-furfurilidén-3,6,9,12-tetraazadodecil)-polibutenil (980) succinimida
9	Polibutenil (1350)	TETA	Naftaldehído	1:1:1	N-(9-naftilidén-3,6,9-triaza-dodecil)-polibutenil (1350) succinimida
10	Polibutenil (980)	TEPA	Vainillina	1:1:1	N-(12-vainililidén-3,6,9,12-tetraazadodecil)-polibutenil (980) succinimida
11	Polibutenil (1350)	DETA	Aldehído salicílico	1:1:1	N-(6-salicilidén-3,6-diazahexil)-polibutenil (1350) succinimida

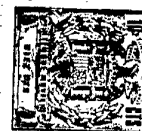




De forma análoga se pueden preparar las otras bases de Schiff que se consideran en la presente invención.

5 Las bases de Schiff de la presente invención se pueden usar en aceites lubricantes en cantidades comprendidas entre aproximadamente 0,05% y aproximadamente 25% en peso. También se toman en consideración los concentrados de aditivos de 60-95%. Sin embargo, se ha descubierto que en las formulaciones acabadas, para la mayoría de las aplicaciones, son suficientes las cantidades
10 comprendidas entre aproximadamente 0,25% y aproximadamente 10% en peso. Además, los compuestos de la presente invención se pueden usar en aceites combustibles y en diversos productos ligeros, tales como gasolina, en los que
15 también actúan como detergentes o dispersantes.

Se utilizó un ensayo de tamizado para demostrar la eficacia detergente de las bases de Schiff de la presente invención en formulaciones de aceite para motores de gasolina. Este ensayo, mencionado como ensayo de "deposición de laca", implica hacer pasar gasolina parcialmente oxidada a través de una muestra de una formulación de aceite, en un recipiente adecuado, bajo condiciones controladas, después de lo cual se envejece la muestra en una estufa. Luego se determina la cantidad de depósito, eliminando el
20 aceite por lavado. Simultáneamente se realiza una formulación de control. El número que se obtiene representa el tanto por ciento de reducción de los depósitos cuando hay presente un detergente, en comparación con la cantidad de depósito cuando no hay detergente presente. La gran ventaja
25
30 ja del ensayo de deposición de laca es que los resultados



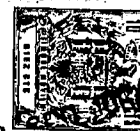
5 obtenidos se correlacionan bien con los resultados que se obtienen en ensayos de motores de gasolina a baja temperatura, tal como el ensayo Lincoln MS. Utilizando el ensayo anteriormente descrito se obtuvieron los resultados presentados en la Tabla II, a continuación, usando una concentración del 2% en peso de la base de Schiff ensayada.

Tabla II

	<u>Ensayo nº</u>	<u>Base de Schiff</u>	<u>Deposición de laca</u>
10	1	Ejemplo 1	86
	2	Ejemplo 2	98
	3	Ejemplo 3	83
	4	Ejemplo 4	96

15 Por lo anterior, está claro que la adición de bases de Schiff de la presente invención a aceites lubricantes trae consigo una clara mejora de las calidades de dispersión y/o detergencia de dichos aceites. No obstante, la mayor parte de los aceites lubricantes comerciales que
20 se venden hoy día están sujetos a gran número de usos y, por tanto, es necesario generalmente emplear más de un tipo de aditivo en una composición lubricante acabada. Así, aunque los productos de la presente invención son detergentes eficaces, es necesario frecuentemente utilizar
25 tales productos en combinación con otros tipos de aditivos, tales como detergentes y/o dispersantes que contengan metal, inhibidores de corrosión, inhibidores de oxidación, agentes de presión extrema, agentes que mejoran el índice de viscosidad, depresores del punto de vertido, agentes
30 antiespumantes, y similares.

303727



Una combinación particularmente útil de aditivos,²
que se pretende aplicar en lubricantes de motores, es la
combinación de un aditivo de la presente invención y un
derivado de fósforo que contenga metal, tal como un fósfo
5 roditioato metálico, por ejemplo, dihexil fósforoditioato
de cinc, la sal de cinc de fosforoditioatos de alcoholo
mixtos en los que los grupos alcoholo se obtienen, por
ejemplo, a partir de una mezcla igual de alcoholes isobu-
tílico y n-amílico, y las sales metálicas de productos de
10 reacción de sulfuro de fósforo-polímero de olefina, y com-
binaciones de los mismos.

Los aceites lubricantes que se pueden usar como
aceites de base, a los que se añaden los nuevos compues-
tos de la presente invención, no están limitados en lo
15 que se refiere a efectos de detergencia y, por tanto, pue-
den ser aceites lubricantes que sean de base nafténica,
base parafínica y de otra base hidrocarbonada, así como
aceites lubricantes derivados de productos de carbón, y
son adecuados los aceites sintéticos, tales como polímeros
20 de alcoholeno, polímeros de óxido de alcoholeno, ésteres
de ácidos dicarboxílicos, bencenos alcoholados, ésteres
de silicato, polímeros de silicio, y similares.

Además de lo anterior, se ha descubierto que
utilizando los mismos reaccionantes que se usan para pre-
25 parar las bases de Schiff de la presente invención, pero
en relaciones molares distintas de aproximadamente 1:1:1,
se pueden preparar productos que también presentan propie-
dades de detergencia sobresalientes. Así, se ha descubier-
to que interaccionando: (a) un anhídrido polialquenilsuc-
30 cínico, (b) una poliamina, y (c) un compuesto aromático o

303727



heterocíclico que contenga carbonilo, tal como se ha descrito anteriormente, en relaciones molares de (b):(c) comprendidas entre aproximadamente 1:0,75 y 1:1,2, preferiblemente aproximadamente 1:1, y relaciones molares de (a) : (b) comprendidas entre más de 1:1, respectivamente, y aproximadamente 1,6:1, preferiblemente entre aproximadamente 1,1:1 y 1,4:1, respectivamente, se forman productos de reacción cuya estructura es desconocida, pero que se pueden usar como aditivos detergentes sin cenizas en todos los tipos de aceites lubricantes.

Es importante la cantidad de exceso de anhídrido polialquenilsuccínico usada (en relación con la poliamina) puesto que los excesos grandes de más de aproximadamente 60% tienden a reducir las calidades ventajosas de los productos. Según esto, la cantidad de exceso de anhídrido polialquenilsuccínico debe estar comprendida entre más de 0% y aproximadamente 60%. La experiencia de ensayos de motores con los diversos productos abarcados por esta parte de la presente invención ha mostrado que la cantidad de tal exceso está comprendida, preferiblemente, entre aproximadamente 10% y aproximadamente 40%.

La cantidad de exceso o defecto de compuesto que contiene carbonilo (en relación con la poliamina) puede variar entre una relación molar igual a 1:1,2 e igual a 1:0,75, respectivamente, tal como se ha mencionado anteriormente. Sin embargo, se prefieren las relaciones molares iguales a aproximadamente 1:1, puesto que se experimenta una pérdida de detergencia para relaciones significativamente distintas de 1:1, y pasado el intervalo de relaciones mencionado los productos resultantes son deter-

303727

gentes comercialmente no satisfactorios.

Para proporcionar un medio de reacción y para facilitar la eliminación de agua de reacción se puede usar un disolvente hidrocarbonado o aceite mineral, o combinación de los mismos, como se describe de modo más completo con referencia a la preparación de las bases de Schiff. Las temperaturas adecuadas para preparar los productos de reacción a presión atmosférica son del orden de 50°C a 200°C, preferiblemente de 80°C a 150°C.

En los siguientes ejemplos no limitativos, en los que las partes son partes en peso, se ilustra la preparación de productos usando: (a) un anhídrido polialquilsuccínico, (b) una poliamina, y (c) un compuesto aromático o heterocíclico que contiene carbonilo, en diversas relaciones molares. Las materias primas (a), (b) y (c) se pueden hacer reaccionar en orden indiferente, y en porciones, si así se desea. Al efectuar la reacción se hace continuar siempre el tratamiento a reflujo de los reaccionantes hasta que se haya completado, o se haya completado sustancialmente, la formación de agua como producto secundario.

Ejemplo 12

En este ejemplo, la relación molar de los reaccionantes (a):(b):(c) fue 1,2:1:1, respectivamente.

En un recipiente de reacción adecuado, provisto de accesorios tal como se ha descrito anteriormente, y que contenía 26,3 partes de tetraetilén pentamina (0,1387 moles) en tolueno, se cargaron 7,36 partes de benzaldehído (0,0693 moles). Se observó una ligera elevación de la tem



peratura. Luego se añadieron lentamente 287 partes de anhidrido polibutenilsuccínico en tolueno (el peso molecular medio de grupo alqueno era igual a 1315 y, por tanto, se añadieron 0,1665 moles). De nuevo se observó algún desprendimiento de calor. Después de completar la adición de anhidrido se cargaron 7,36 partes adicionales de benzaldehído, y la mezcla resultante se calentó después a reflujo (aproximadamente 125°C) durante aproximadamente 3 horas, mientras se eliminaba de modo continuo el agua formada en la reacción.

El sistema de reacción se dispuso luego bajo vacío, y se separó el tolueno (la temperatura máxima fue aproximadamente igual a 150°C), dejando 324 partes de producto que dio, por análisis, 1,73% de nitrógeno, y que tenía un índice de base igual a 1,28.

Ejemplo 13

En este ejemplo los reaccionantes fueron los mismos que en el Ejemplo 12, pero la relación molar de (a):(b):(c) se cambió a 1,1:1:1, respectivamente.

En el recipiente de reacción, que contenía 32,85 partes de tetraetilén pentamina (0,1737 moles) en tolueno se añadieron lentamente 9,2 partes de benzaldehído (0,0868 moles), seguido por una adición lenta de 285 partes de anhidrido polibutenilsuccínico (el peso molecular medio del grupo alqueno fue 980 y, por tanto, se añadieron 0,191 moles) en tolueno. Finalmente, se añadieron otras 9,2 partes de benzaldehído (0,0868 moles) antes de tratar a reflujo durante 3 horas, eliminándose el agua de la reacción a medida que se formaba. Después de la eliminación

303727



de tolueno quedaron 330 partes de producto, cuyo análisis dio 3,04% de nitrógeno, y que tenía un índice de base igual a 1,90.

Ejemplo 14

5

En este ejemplo, la relación molar de (a):(b):(c) fue 1,2:1:1, respectivamente.

En el recipiente de reacción, que contenía 32,2 partes de tetraetilén pentamina (0,1704 moles) en tolueno, se añadieron lentamente 9,0 partes de benzaldehído (0,0852 moles). Después se cargaron lentamente 280 partes de anhídrido polibutenil(980)succínico (0,2042 moles) en tolueno. Finalmente se añadieron lentamente otras 9,0 partes de benzaldehído. La mezcla de reacción se trató a reflujo durante 3 horas, eliminándose continuamente agua a medida que se formaba. Después de esto se separó el tolueno, dejando 323 partes de producto que dio, por análisis, 2,39% de nitrógeno, con un índice de base igual a 1,70.

10

15

Ejemplo 15

20

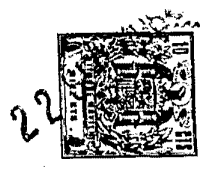
En este ejemplo, la reacción molar de reaccionantes (a):(b):(c) fue 1,2:1:1, respectivamente.

En un recipiente de reacción adecuado, provisto de accesorios tal como se ha descrito anteriormente, y que contenía 13,98 partes de tetraetilén pentamina (0,0738 moles) en 70 ml de tolueno, se añadieron gota a gota 9,1 partes de aldehído salicílico (0,0738 moles). A esta mezcla de color amarillo se añadió después una solución de 150 partes de anhídrido polibutenil(1368)succínico (0,0885 moles) y 100 ml de tolueno. Después se trató la mezcla de

25

30

303727



reacción a reflujo durante aproximadamente 3 horas, mientras se recogía el agua que se desprendía como producto secundario. Cuando cesaron el desprendimiento y recogida de agua se separó el tolueno bajo vacío, dando 172 partes
5 de producto cuyo análisis dio 1,79% de nitrógeno, con un índice de base igual a 0,91.

A continuación se ensayaron los productos de reacción preparados anteriormente, para materializar su utilidad como detergentes. Para esta evaluación se usó el
10 ensayo de deposición de laca, que se ha descrito anteriormente.

Los productos de reacción aquí expuestos se pueden usar en aceites lubricantes en cantidades comprendidas entre aproximadamente 0,05% y aproximadamente 25% en peso.
15 También se consideran los concentrados de 60-95%. Sin embargo, se ha descubierto que en formulaciones acabadas, para la mayoría de las aplicaciones, son suficientes las cantidades comprendidas entre aproximadamente 0,25% y aproximadamente 10% en peso. Además, los productos de
20 reacción de la presente invención se pueden usar en aceites combustibles y en diversos productos ligeros, tales como gasolina, en los que también actúan como detergentes o dispersantes.

Los resultados del ensayo de deposición de laca obtenidos con los productos de los Ejemplos 12-15, todos
25 a una concentración igual a 1%, fueron los siguientes:

303727

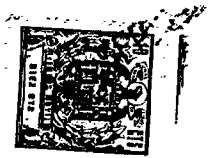


Tabla III

	<u>Aditivo</u>	<u>Ensayo de deposición de laca, % de reducción</u>
	Producto del Ejemplo 12	99
5	Producto del Ejemplo 13	63
	Producto del Ejemplo 14	94
	Producto del Ejemplo 15	98

Por lo que antecede, está claro que la adición de los productos de reacción aquí descritos a aceites lubricantes trae consigo una clara mejora de las cualidades de dispersión y/o detergencia de dichos aceites. No obstante, la mayor parte de los aceites comerciales que se venden hoy día están sujetos a gran número de usos y, por tanto, es necesario emplear más de un tipo de aditivo en una composición lubricante acabada. Así, aunque los productos de reacción preparados anteriormente son detergentes eficaces, es necesario frecuentemente usar tales productos en combinación con otros tipos de aditivos, tales como detergentes y/o dispersantes que contengan metal, inhibidores de corrosión, inhibidores de oxidación, agentes de presión extrema, agentes para mejorar el índice de viscosidad, depresores del punto de vertido, agentes antiespumantes, y similares.

Los aceites lubricantes que se pueden usar como aceites base a los que se añaden los productos de reacción aquí expuestos no están limitados, en lo que se refiere a efectos de detergencia y, por tanto, pueden constituir los aceites lubricantes anteriormente descritos.

Aunque la presente invención se ha descrito con referencia a diversos ejemplos y formas de realización es

303727



pecíficos, se entiende que la presente invención no está limitada a los mismos, y que se puede llevar a la práctica de formas diversas dentro del ámbito de las reivindicaciones siguientes.

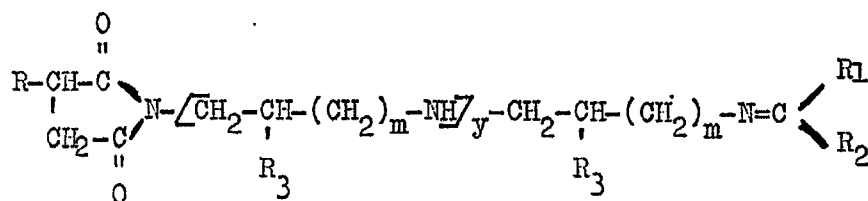
5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 9 de septiembre de 1.963, bajo el número 307.329, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

N O T A

15 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:

20 1.- Mejoras introducidas en la fabricación de un compuesto representado por la estructura



25 en donde R es un radical polialqueno que tiene un peso molecular medio entre aproximadamente 500 y aproximadamente 2.500; R₁ está seleccionado del grupo que consta de un radical fenilo, un naftilo y un furfurilo; R₂ está seleccionado del grupo que consta de hidrógeno, un radical alcohilo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, un radi-

30

303727



cal fenilo, un naftilo y un furfurilo; R_3 está selecciona
do del grupo que consta de hidrógeno y radicales alcohilo
que tienen de 1 a 3 átomos de carbono, m es un número en-
tero de 0 a 3 e Y es un número entero de 1 a 4.

5 2.- Mejoras introducidas en la fabricación de
un compuesto de acuerdo con el punto 1 en el que R es po-
libutenilo de un peso molecular medio entre aproximadamen-
te 800 y aproximadamente 1.500.

10 3.- Mejoras introducidas en la fabricación de
un compuesto de acuerdo con el punto 1 en el que R es po-
libutenilo de un peso molecular medio entre aproximadamen-
te 800 y aproximadamente 1.500, R_2 es hidrógeno, R_3 es hi-
drógeno y m es 0.

15 4.- Mejoras introducidas en la fabricación de
un compuesto de acuerdo con el punto 1 en el que R es po-
libutenilo de un peso molecular medio entre 800 y aproxi-
madamente 1.500, R_1 es fenilo, R_2 es hidrógeno, R_3 es hi-
drógeno y m es cero.

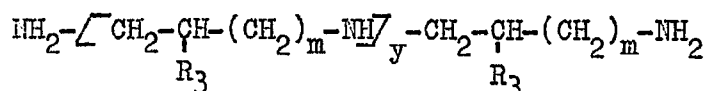
20 5.- Mejoras introducidas en la fabricación de
N-bencilideno-5-polibutenilsuccinimido-3-azapentilamina
en que el grupo polibutenilo tiene un peso molecular me-
dio de 1.300 aproximadamente.

25 6.- Mejoras introducidas en la fabricación de
N-bencilideno-11-polibutenilsuccinimido-3,6,9-triazaunde-
cilamina en que el grupo polibutenilo tiene un peso mole-
cular medio de 1.000 aproximadamente.

30 7.- Mejoras introducidas en la fabricación de
N-bencilideno-11-polibutenilsuccinimido-3,6,9-triazaunde-
cilamina en que el grupo polibutenilo tiene un peso mole-
cular medio de aproximadamente 1.300.



8.- Mejoras introducidas en la fabricación del producto preparado por la interacción de: (a) un anhídrido polialquenilsuccínico en que el grupo polialquenilo tiene un peso molecular medio entre aproximadamente 500 y aproximadamente 2.500; (b) una poliamina, representada por la estructura



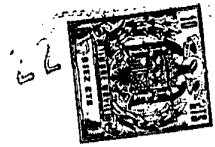
en que R_3 está seleccionado del grupo que consta de hidrógeno y radicales alcohilo que tienen de 1 a 3 átomos de carbono, m es un número entero de 0 a 3 e Y es un número entero de 1 a 4; y (c) un compuesto aromático o heterocíclico que contiene carbonilo representado por la estructura



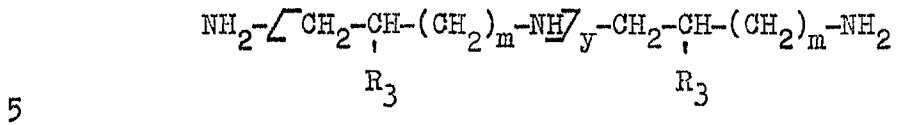
en donde R_1 está seleccionado del grupo que consta de un radical fenilo, un naftilo y un furfurilo; R_2 está seleccionado del grupo que consta de hidrógeno, un radical alcohilo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, hidrógeno, un radical fenilo, un naftilo y un furfurilo; siendo la relación molar de (a):(b) entre más de 1:1 y aproximadamente 1,6:1, respectivamente, y la relación molar de (b):(c) entre aproximadamente 1:0,75 y aproximadamente 1:1,2, respectivamente.

9.- Mejoras introducidas en la fabricación del producto preparado por la interacción de: (a) un anhídrido polibutenilsuccínico en que el grupo polibutenilo tiene un peso molecular medio entre aproximadamente 800 y

303727

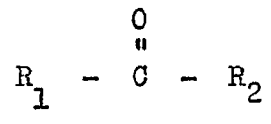


aproximadamente 1.500; (b) una poliamina, representada por la estructura



en que R₃ está seleccionado del grupo que consta de hidrógeno y radicales alcoholo que tienen de 1 a 3 átomos de carbono, m es un número entero de 0 a 3, e y es un número entero de 1 a 4; y (c) un compuesto aromático o heterocíclico que contiene carbonilo representado por la estructura

10



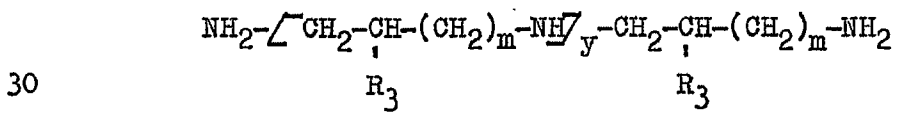
en donde R₁ está seleccionado del grupo que consta de un radical fenilo, un naftilo y un furfurilo; R₂ está seleccionado del grupo que consta de hidrógeno, un radical alcoholo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, un radical fenilo, un naftilo y un furfurilo; siendo la relación molar de (a):(b) entre aproximadamente 1,1:1 y aproximadamente 1,4:1, respectivamente, y la relación molar de (b):(c) de aproximadamente 1:1, respectivamente.

15

20

10.- Mejoras introducidas en la fabricación del producto preparado por la interacción de: (a) un anhídrido polibutenil succínico en que el grupo polibutenilo tiene un peso molecular medio entre aproximadamente 800 y aproximadamente 1.500; (b) una poliamina representada por la estructura

25



303727



en que R_3 es hidrógeno, m es cero e y es un número entero de 1 a 4; y (c) un compuesto aromático heterocíclico que contiene carbonilo representado por la estructura



en donde R_1 está seleccionado del grupo que consta de un radical fenilo, un naftilo y un furfurilo y R_2 es hidrógeno; siendo la relación molar de (a):(b):(c) de aproximadamente 1,1 a 1,4:1:1, respectivamente.

10

11.- Mejoras introducidas en la fabricación del producto preparado por la interacción de: (a) un anhídrido polibutenilsuccínico en que el grupo polibutenilo tiene un peso molecular medio entre aproximadamente 800 y aproximadamente 1.500; (b) tetraetilepentamina; y (c) benzaldehído; siendo la relación molar de (a):(b):(c) entre aproximadamente 1,1 a 1,4:1:1, respectivamente.

15

12.- Mejoras introducidas en la fabricación del producto preparado por la interacción de: (a) un anhídrido polibutenilsuccínico en que el grupo polibutenilo tiene un peso molecular medio de 1.300; (b) tetraetilenpentamina; (c) benzaldehído; siendo la relación molar de (a):(b):(c) de aproximadamente 1,2 a 1,2:1:1, respectivamente.

20

13.- Mejoras introducidas en la fabricación de una composición que comprende un aceite lubricante y un compuesto de acuerdo con el punto 1.

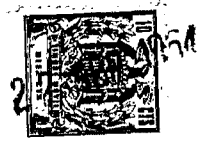
25

14.- Mejoras introducidas en la fabricación de una composición que comprende un aceite lubricante y un compuesto de acuerdo con el punto 4.

15.- Mejoras introducidas en la fabricación de

30

303727



una composición que comprende un aceite lubricante y un compuesto de acuerdo con el punto 6.

5 16.- Mejoras introducidas en la fabricación de una composición que comprende un aceite lubricante y un compuesto de acuerdo con el punto 7.

17.- Mejoras introducidas en la fabricación de una composición que comprende un aceite lubricante y un compuesto de acuerdo con el punto 8.

10 18.- Mejoras introducidas en la fabricación de una composición que comprende un aceite lubricante y un compuesto de acuerdo con el punto 11.

19.- Mejoras introducidas en la fabricación de una composición que comprende un aceite lubricante y un compuesto de acuerdo con el punto 12.

15 20.- Mejoras introducidas en la fabricación de bases de Schiff.

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

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

Madrid, 22 SEP. 1964

P. A.

Arta

303727

cm em