

10 FEB 1965

306983

P-28.179



Case 1054

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el 11 de Diciembre de 1.964 con el núm. 306.983

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

"PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR UN SUSTRATO  
ORGANICO CONTRA DETERIORO"

=====

Esta invención se refiere a la estabilización de  
sustancias orgánicas por medio de un nuevo aditivo.

Aun cuando el procedimiento de la presente invención  
puede ser utilizado para la estabilización de gasolina, nafta  
5 ta y similares, es especialmente útil en la estabilización  
de aceites más pesados que la gasolina que incluyen quero-  
seno, combustible para reactores, aceite lubricante, acei-  
te diesel, fueloil y aceite residual, así como también a-  
ceites secantes, grasa, resinas, ceras, polímeros y, parti-  
10 cularmente, poliolefinas y caucho.

306083



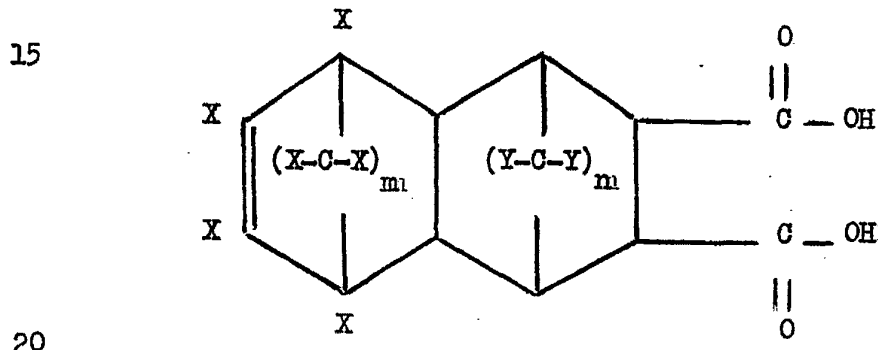
El nuevo aditivo de la presente invención se prepara por la reacción de un tipo particular de ácido dicarboxílico, o un anhídrido o un éster de él con una amina. El ácido particular de que se trata es un ácido polihalo-

5 polihidroalcanonaftalenodicarboxílico.

Por consiguiente, la presente invención provee un procedimiento para estabilizar un substrato orgánico contra el deterioro, que comprende incorporar al mismo una concentración estabilizadora del producto obtenido haciendo reaccionar una amina con un compuesto seleccionado del

10 grupo que consta de

a) un ácido polihalopolihidroalcanonaftaleno dicarboxílico que tiene la estructura general



donde X se selecciona del grupo que consta de halógeno, hidrógeno y un radical alcohilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, siendo halógeno al menos dos de las X, Y se selecciona del grupo que consta de halógeno, hidrógeno

25 y un radical alcohilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, m es un entero de 1 a 4, y n varía de 0 a 4.

b) un anhídrido de un ácido que tiene estructura general, y

30 c) un éster de un ácido que tiene dicha estructura

30 6983



1963

general.

Un ácido particularmente preferido que tiene la estructura general anterior se prepara por la condensación de Diels-Alder de un dieno alifático conjugado con un ácido olefínico dicarboxílico, y condensando después adicionalmente el ácido ciclohexendicarboxílico resultante con un halocicloalcadieno. Un producto de reducción particularmente preferido es la condensación de Diels-Alder de 1,3 butadieno con ácido maleico para formar ácido 1,2,3,5-tetrahidroftálico, seguida de la condensación Diels-Alder con hexaclorociclopentadieno. El producto resultante se denomina ácido 5,6,7,8,9,9-hexacloro-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidro-5,8-metano-2,3-naftaleno dicarboxílico, y es mencionado en lo que sigue como ácido "A". El correspondiente anhídrido se prepara comenzando con anhídrido maleico en lugar de ácido maleico. El anhídrido se denomina anhídrido 5,6,7,8,9,9-hexacloro-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidro-5,8-metano-2,3-naftaleno dicarboxílico, y es mencionado en lo que sigue como anhídrido "A". Pueden utilizarse otros dienos alifáticos conjugados que incluyen, por ejemplo, 2-metil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 2,4 hexadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-heptadieno, 2,4-heptadieno, octadienos conjugados, nonadienos conjugados, halodienos tales como cloropreno, y particularmente 1-clorobutadieno y 1,4-diclorobutadieno. De modo similar, pueden utilizarse otros ácidos no saturados dicarboxílicos, incluyendo ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido glutacónico o ácido mesacónico. Pueden utilizarse también otros halocicloalcadienos, incluyendo, por ejemplo, 1,2-diclorociclopentadieno, 1,5-diclorociclopentadieno,

30 6383



1,2,3,4-tetraclorociclopentadieno, 1,2,3,4,5-pentacloro-  
ciclopentadieno, y compuestos similares en los que todo o  
parte del cloro está reemplazado por halógeno y particular-  
mente bromo. La preparación de estos compuestos es conoci-  
da en la técnica.

5

Todavía otro ácido o anhídrido polihalopolihidroal-  
canonaftaleno dicarboxílico preferido se prepara condensan-  
do ciclopentadieno con ácido maleico o anhídrido maleico  
para formar ácido o anhídrido norborn-5-eno-2,3-dicarboxí-  
lico, y condensando después el mismo con hexaclorociclopem-  
tadieno. El producto puede ser denominado ácido o anhídrido  
5,6,7,8,9,9-hexacloro-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidro-1,4,5,8-  
dimetano-2,3-naftaleno dicarboxílico, mencionados en lo  
que sigue como ácido "B" y anhídrido "B" respectivamente.

10

15

Se entiende que pueden utilizarse otros dienos cicloalifá-  
ticos conjugados, otros ácidos o anhídridos dicarboxílicos  
no saturados y otros polihalocicloalcadienos para preparar  
ácidos o anhídridos polihalopolihidroalcanonaftaleno dicar-  
boxílicos adecuados.

20

Cualquier ácido polihalopolihidroalcanonaftaleno di-  
carboxílico que tenga la anterior estructura, o su anhi-  
drido o éster, pueden ser utilizados de acuerdo con la pre-  
sente invención.

25

Haciendo de nuevo referencia a la anterior estructu-  
ra general, cuando X es cloro, m es uno y n es cero, el  
compuesto es ácido 5,6,7,8,9,9-hexacloro-1,2,3,4,4a,5,8,8a-  
octahidro-5,8-metano-2,3-naftaleno dicarboxílico. También  
cuando X es cloro, Y es hidrógeno, m es uno, el compuesto  
es ácido 5,6,7,8,9,9-hexacloro-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidro-  
1,4,5,8-dimetano-2,3-naftaleno dicarboxílico.

30

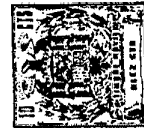


En general, se prefiere utilizar el ácido o anhídrido. No obstante, como se ha indicado, puede utilizarse un éster del ácido para reaccionar con la amina. Puede utilizarse cualquier éster adecuado, y se prepara fácilmente haciendo reaccionar el ácido con un alcohol, bajo condiciones que liberen agua. El alcohol puede contener de 1 a 25 átomos de carbono o más, y preferiblemente contiene de dos a ocho átomos de carbono, cualquier alcohol de la serie desde metanol a octanol. El éster se prepara fácilmente sometiendo a reflujo proporciones de uno a dos moles del alcohol con una proporción de un mol del ácido dicarboxílico, preferiblemente con la separación simultánea del agua formada en la reacción.

La amina, que ha de hacerse reaccionar con el ácido, el anhídrido o el éster, puede contener de dos hasta cincuenta átomos de carbono o más, y preferiblemente de ocho a veinte átomos de carbono. La amina puede ser una monoamina o poliamina. Las monoaminas preferidas incluyen la serie entera desde octilamina hasta eicosilamina. Las aminas pueden prepararse a partir de derivados de ácidos grasos y, así, pueden comprender amina de sebo, amina de sebo hidrógeno, laurilamina, estearilamina, o leilamina, linoleilamina, amina de coco, amina de soja, o similares.

De las poliaminas, se prefieren los N-alcohildiaminoalcanos. Una amina de esta clase particularmente preferida comprende un N-alcohol-1,3-diaminopropano en el que el grupo alcohol contiene desde aproximadamente ocho hasta aproximadamente veinticinco átomos de carbono. Dos aminas de esta clase están disponibles comercialmente bajo las marcas de "Duomeem T" y "Diam 26", en las que el grupo alcohol

30 6983



se deriva del sebo y contiene desde aproximadamente doce hasta aproximadamente veinte átomos de carbono por grupo y principalmente de dieciseis a dieciocho átomos de carbono. Pueden prepararse otros N-alcohol-1,3-diaminopropanos para que contengan en el grupo alcohol cualquier número que se desee de átomos de carbono, y así el grupo alcohol puede variar desde hexilo hasta eicosilo.

Aun cuando se prefieren los N-alcohol-1,3-diaminopropanos, se entiende que pueden emplearse otros N-alcohol-diaminoalcanos adecuados. Ejemplos ilustrativos incluyen N-alcohol-1,2-diaminoetano, N-alcohol-1,2-diaminopropano, todos los N-alcohol-diaminobutanos, pentanos y hexanos. Otras poliaminas incluyen la serie desde etilendiamina hasta octilendiamina, la serie desde dietilentriamina hasta dicitilentriamina, la serie desde trietilentetramina hasta triocilentetramina, tetraetilenpentamina hasta tetraoctilenpentamina y pentaetilenhexamina hasta pentaoctilenhexamina, y particularmente estas poliaminas en las que uno o más átomos de nitrógeno están sustituidos por un grupo alcohol de desde uno hasta veinte átomos de carbono o más.

En otra realización la amina es una amina aromática. Monoaminas aromáticas adecuadas incluyen anilina, toluidinas, xilidinas, naftilamina, antracilamina, amina de resina y similares, como también las aminas aromáticas N-mono- y N,N-di-alcoholadas en las que el grupo o grupos alcohol contienen de uno a veinte átomos de carbono o más. Ejemplos ilustrativos de éstas incluyen N-metil-anilina, N,N-di-metil-anilina y los compuestos correspondientes hasta N-dodecil-anilina y N,N-di-dodecil-anilina. Se estudian también las



toluidinas, xilidinas, naftilaminas y antracilaminas sustituidas de forma correspondiente.

5 En otra realización aún, la amina puede contener halógeno, como, por ejemplo, en la cloroamilina, las distintas anilinas dicloro-sustituidas y las bromo-anilinas correspondientes.

10 La amina aromática puede ser también diarilamina, incluyendo por ejemplo, difenilamina, aminodifenilamina, diaminodifenilamina, dinaftilamina, aminodinaftilamina, diaminodinaftilamina, etc. En los compuestos aromáticos poliamínicos, los átomos de nitrógeno pueden estar en la posición orto-, meta- o para- uno con respecto a otro. Las amino o diaminodifenilaminas pueden contener grupos alcohol unidos a uno o a ambos átomos de nitrógeno, y los grupos alcohol pueden contener de uno a veinte átomos de carbono o más cada uno. Compuestos ilustrativos comprenden la serie desde p,p'-di-metilaminodifenilamina hasta p,p'-di-decilaminodifenilamina, la serie desde o,p'-di-metilaminodifenilamina hasta o,p'-di-decilaminodifenilamina; también la N-alcohol-diaminodifenilamina, la N,N,N'-trialcoholdiaminodifenilamina y la N,N,N',N'-tetraalcoholdiaminodifenilamina.

15

20

La amina puede contener alternativamente compuestos tales como éter aminodifenílico, éter N-alcoholaminodifenílico, éter N,N,N'-dialcoholaminodifenílico, éter N,N,N'-trialcoholaminodifenílico, éter N,N,N',N'-tetraalcoholaminodifenílico (en todos los cuales el grupo o grupos alcohol contienen de 1 a 20 átomos de carbono o más), los sulfuros de aminodifenilo correspondientes, y los correspondientes aminodifenilmetanos, etanos, propanos y butanos.

25

30

30 6383

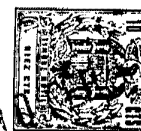


En otra realización la amina comprende una cicloalcohilmono- o poliamina. Las monoaminas incluyen ciclobutilamina, ciclopentilamina, ciclohexilamina, cicloheptilamina, ciclooctilamina y similares, y estas aminas contienen uno o más sustituyentes de alcohol unidos al núcleo, conteniendo dichos sustituyentes de alcohol desde 1 hasta aproximadamente veinte átomos de carbono cada uno. Las poliaminas incluyen ciclobutildiamina, ciclopentildiamina, ciclohexildiamina, cicloheptildiamina, ciclooctildiamina, etc., dícicloalcohiltriaminas, tricicloalcohiltetraminas, tetracicloalcohil pentaaminas, etc., y estas poliaminas en las que uno o más de los átomos de nitrógeno y/o el núcleo está sustituido por un grupo alcohol que contiene desde uno hasta aproximadamente veinte átomos de carbono cada uno. En general, se prefieren la ciclohexilamina y la ciclohexildiamina.

En otra realización aún, la amina puede contener otros sustituyentes, y particularmente azufre. El azufre adicional en la amina y, por consiguiente, en el producto final, puede ser ventajoso cuando el producto se utiliza como aditivo en aceite lubricante u otro substrato en el que se desea azufre adicional. La amina que contiene azufre puede prepararse haciendo reaccionar disulfuro de carbono con la amina, y particularmente con una alcoholenopoliamina N-alcoholada o N,N'-dialcoholada. Las aminas sustituidas particularmente preferidas en esta invención incluyen el producto formado haciendo reaccionar disulfuro de carbono con N,N'-dialcohol-etilendiamina o con N<sup>1</sup>,N<sup>3</sup>-dialcohol-dietilentriamina.

Se entiende que puede emplearse una mezcla de aminas

306083



y que las diferentes aminas no son necesariamente equivalentes, pero todas ellas servirán para producir aditivos efectivos.

5 La reacción del ácido, anhídrido oméster con la amina se efectúa de cualquier manera adecuada. Las condiciones específicas para hacer reaccionar el ácido o anhídrido y la amina dependerán de si el producto de reacción ha de ser una sal o un producto de neutralización formado bajo condiciones que impidan la liberación de agua, o si  
10 el producto de reacción ha de formarse con liberación de agua. Cuando el producto de reacción ha de ser una sal, la amina puede comprender grupos amino primarios, secundarios y/o terciarios. Cuando se utiliza una monoamina y se desea la mono o semisal, los reaccionantes se hacen reaccionar  
15 en una proporción molar igual de ácido y amina, o, cuando se desea la sal doble, los reaccionantes se hacen reaccionar en una proporción de un mol de ácido y dos moles de monoamina. Sin embargo, cuando se desee, puede usarse un exceso de uno de los reaccionantes. El ácido se utiliza para  
20 la preparación de la sal. Cuando ha de utilizarse el anhídrido, primero ha de ser hidrolizado preferiblemente para formar el ácido para la subsiguiente preparación de la sal.

Como se ha expuesto anteriormente, la formación de la sal se realiza bajo condiciones suaves, y se efectúa  
25 convenientemente mezclando íntimamente los reaccionantes a la temperatura ambiente (de aproximadamente 10° hasta aproximadamente 38° C), aunque puede emplearse una temperatura elevada que generalmente no excederá de aproximadamente 66° C, particularmente cuando la reacción se efectúa bajo  
30 presión superior a la atmosférica, que puede variar des-

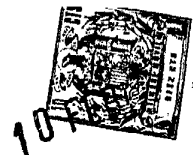
306983



10 FEB

de un tercio hasta 34 atmósferas o más. El tiempo de mez-  
clado será suficiente para efectuar una reacción sustan-  
cialmente completa, y puede variar desde, aproximadamente,  
0,25 hasta 12 horas o más. La reacción se efectúa facilmen-  
5 te mezclando íntimamente los reaccionantes, preferiblemen-  
te en presencia de un disolvente adecuado. El disolvente  
se usa para facilitar la disolución de los reaccionantes  
y particularmente el ácido, formando con ello una disolu-  
ción que se hace reaccionar fácilmente. Puede prepararse  
10 uno de los reaccionantes o ambos en forma de disoluciones  
separadas en el disolvente, y después se mezclan íntimamen-  
te los reaccionantes. Puede usarse cualquier disolvente a-  
decuado y, en una realización, comprende preferiblemente  
un hidrocarburo aromático tal como benceno, tolueno, xile-  
15 no, etilbenceno o cumeno, o una mezcla de ellos. En otra  
realización el disolvente comprende un hidrocarburo para-  
fínico tal como pentano, hexano, heptano, octano, nonano,  
decano o una mezcla de ellos. En otra realización el disol-  
vente comprende un éter, y particularmente éter etílico. Se  
20 entiende que puede emplearse cualquier disolvente adecuado  
en el que sean solubles los reaccionantes y que sea inerte  
bajo estas condiciones. La disolución de la sal en el di-  
solvente puede utilizarse como tal o, cuando se desee, el  
disolvente puede separarse de la sal de cualquier forma a-  
25 decuada.

Cuando la reacción del ácido o anhídrido y la amina  
se efectúa con liberación de agua, los reaccionantes se ha-  
cen reaccionar en una relación de una proporción de un mol  
de ácido o anhídrido y proporciones de uno a dos moles de  
30 amina. Aquí, también, puede emplearse un exceso de uno de



los reaccionantes, si se desea. Con el fin de favorecer el producto de reacción mol a mol, se usa preferiblemente un exceso de la amina, y este exceso puede variar hasta proporciones de diez o más moles por una proporción de un mol de anhídrido. Uno de los reaccionantes o ambos se preparan convenientemente en forma de una disolución en un disolvente, disolvente que se selecciona convenientemente de los que se han expuesto específicamente en lo que antecede. Después se mezclan los reaccionantes y se calientan hasta condiciones de reflujo, para causar la interacción del ácido o anhídrido y la amina, con liberación de agua. La temperatura de reflujo dependerá del disolvente particular usado, y estará generalmente en el intervalo de desde aproximadamente 80° C hasta aproximadamente 260° C. Cuando se desee, la reacción se efectúa bajo presión superior a la atmosférica, que puede estar en el intervalo de desde un tercio a 34 atmósferas o más. El tiempo de reflujo variará generalmente desde aproximadamente 0,5 hasta 12 horas o más. Preferiblemente, el agua formada durante la reacción es continuamente separada de la zona de reacción.

Se cree que en la preparación del producto de reacción acompañado de la liberación de agua, el producto de reacción es una imida cuando se prepara a partir de una monoamina, y una imida-amina cuando se prepara a partir de una poliamina. En una realización, se recupera el aditivo en mezcla con el disolvente. Sin embargo, cuando se desee, el disolvente puede separarse de cualquier manera adecuada incluyendo la destilación bajo presión atmosférica o subatmosférica, para recuperar el producto libre de disolvente.





ble, preparada también bajo condiciones que eviten la liberación de agua. La figura (2) ilustra el producto de reacción que se cree que se forma bajo condiciones en que se libera agua y, como se ha indicado anteriormente, se cree que es una imida-amina.

Las estructuras antes ilustradas describen la estructura de sal o el producto de la reacción de neutralización y de la imida-amina. En otra realización, la invención comprende la estructura de amida-amina que se prepara haciendo reaccionar, a temperatura ambiente, un anhídrido previamente descrito con una poliamina que contiene grupos amino primarios y/o secundarios. Se cree que se rompe la estructura del anhídrido, y un hidrógeno de la amina se une al oxígeno para formar un grupo carboxilo, y el nitrógeno de la amina se une a otro átomo de carbono, dando con esto como resultado una amida. Por lo tanto, cuando se hace reaccionar anhídrido "A" o anhídrido "B" a temperatura ambiente con una alcoholamina, N-alcoholamina, alcoholeno poliamina, N-alcohol-alcoholenopoliamina o N,N'-dialcoholalcoholenopoliamina, estando éstas seleccionadas entre las que se han indicado específicamente anteriormente, se forma una amida. Se entiende que también puede formarse una mezcla de productos que incluyen sales internas, posiblemente anillos heterocíclicos, etc. Como ejemplo específico, se mezcla anhídrido "A" a temperatura ambiente con N,N'-di-sec-octil-etilendiamina, y la mezcla se agita íntimamente. En este ejemplo la mezcla no se somete a reflujo, que, cuando se utiliza una poliamina, daría como resultado la imida-amina antes descrita.

Se hace hincapié en que la invención no ha de limitar-

306983



se a las estructuras de los productos de reacción ilustradas arriba, porque las estructuras específicas de dichos productos no han sido establecidas definitivamente.

5 El aditivo se recoge convenientemente en forma de una disolución en un disolvente adecuado, y se usa de esta forma como aditivo para un substrato orgánico. No obstante, cuando el producto se recoge en ausencia de un disolvente, o cuando el producto no es suficientemente soluble en el substrato, puede obtenerse la solubilidad deseada disolviendo el producto de reacción en un disolvente recíproco. Disolventes adecuados para este fin comprenden los fenoles, y particularmente alcoholfenoles o polialcoholfenoles, en los que el grupo alcohol contenga de seis a veinte átomos de carbono. El fenol puede usarse en una  
10 concentración de aproximadamente 5%, y preferiblemente desde aproximadamente el 25%, hasta aproximadamente el 200%  
15 em peso, y más particularmente desde aproximadamente el 30 % hasta aproximadamente el 100% en peso del producto de reacción de la presente invención.

20 En una realización preferida, el aditivo de la presente invención se utiliza para estabilizar aceite lubricante. El aceite lubricante puede ser de origen natural o sintético. Los aceites minerales incluyen los de origen petrolífero, y comprenden aceite lubricante de motores, aceite  
25 lubricante del tipo de ferrocarriles, aceite marino, aceite de transformador, aceite de turbina, aceite de diferencial, aceite lubricante diesel, aceite de engranajes, aceite de cilindros y aceite para productos especiales. Otros  
30 aceites naturales incluyen los de origen animal, marino o vegetal.

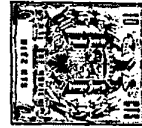
306983



Los aceites lubricantes sintéticos son de variados tipos que incluyen ésteres alifáticos, óxidos de polialcohileno, siliconas, ésteres de ácidos fosfórico y silícico, hidrocarburos altamente fluoro-sustituídos, y similares. De los ésteres alifáticos, el sebacato de di-(2-etilhexilo) está siendo utilizado a una escala comercial comparativamente grande. Otros ésteres alifáticos incluyen los azelatos de dialcohiló, suberatos de dialcohiló, pimelatos de dialcohiló, adipatos de dialcohiló, glutaratos de dialcohiló, siendo ejemplos específicos el azelato de dihexilo, azelato de di-(2-etilhexilo), glutarato de di-3,5,5-trimetilpentilo, pimelato de di-(2-etilhexilo), adipato de di-(2-etilhexilo), tricarbálico de triamilo, tetraca-proato de pentaeritritol, dipelargonato de dipropilenglicol, y di(2-etilhexanonato) de 1,5-pentanodiol. Los óxidos de polialcohileno incluyen óxido de poliisopropileno, dieter óxido de poliisopropileno, diéster óxido de poliisopropileno, etc. Las siliconas incluyen metilsiliconas, metilfenilsiliconas, y similares; los silicatos se ilustran por el silicato de tetraisoctilo, y los hidrocarburos altamente fluorados por el aceite fluorado y los perfluorohidrocarburos.

Aceites lubricantes sintéticos adicionales que pueden ser estabilizados según el procedimiento de la invención incluyen (1) ésteres de neopentilglicol en los que el grupo éster contiene de tres a doce átomos de carbono o más, y particularmente propionatos, butiratos, caproatos, caprilatos y pelargonatos de neopentilglicol; (2) trimetilol alcanos, incluyendo la serie desde trimetilol etano hasta trimetilol dodecano; también los ésteres de éstos y particularmente los triésteres en los que las porciones éster contie-

306983



nen: cada una de tres a doce átomos de carbono y pueden seleccionarse de las dadas a conocer específicamente en lo que antecede en relación con la exposición de los ésteres de neopentilglicol; (3) fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, fosfato de trimonilo y fosfato de tricedilo, así como también los fosfatos mixtos de arilo y alcohol.

La presente invención se utiliza también en la estabilización de grasas, incluyendo las de origen natural, esto es, grasas, grasa de ballena, grasa de lana o lanolina, las fabricadas a partir de grasas no comestibles, sebo, despojos de reses, y similares, e incluyendo también las distintas grasas sintéticas.

Los aceites de viscosidad lubricante se usan también como flúidos de transmisión, flúidos hidráulicos, flúidos industriales, aceites para corte, aceite para laminación, aceites solubles, compuestos de estirado y aceites de engrase o lubricantes, y el procedimiento de la presente invención se usa para estabilizar las propiedades de estos aceites. Durante tales usos son importantes las propiedades de lubricación del aceite. Cualquier aceite lubricante adecuado que se utilice para este propósito se mejora incorporando el aditivo de la presente invención.

El aditivo de la presente invención se utiliza en un substrato orgánico en una concentración pequeña pero estabilizadora. Dependiendo del uso particular, el aditivo puede emplearse en una concentración de aproximadamente 0,01%, hasta aproximadamente 25%, y preferiblemente desde aproximadamente 0,05% hasta aproximadamente 10% en peso del aceite. Estas y las siguientes concentraciones son sobre la base del constituyente activo, y no incluyen el disolvente ni



5 el fenol solubilizante cuando se utiliza. Cuando se utiliza en aceite lubricante convencional, el aditivo se emplea generalmente en una concentración de aproximadamente 0,01% hasta aproximadamente 2% en peso del aceite. Cuando se utiliza en aceite lubricante para operaciones más severas, tales como aceite de engranajes hipoidales, el aditivo se utiliza en una concentración de aproximadamente 1% hasta aproximadamente 20% o más en peso del aceite. En general, se emplea substancialmente la misma gama de concentración

10 de aditivo cuando el aceite se usa como fluido de transmisión, fluido hidráulico o fluido industrial. Cuando el aceite se usa en la formulación de una grasa, el aditivo se usa en una concentración de aproximadamente 0,5% hasta aproximadamente 5% en peso del aceite. Cuando se utiliza en

15 aceite de corte, aceite para laminación, aceite soluble o compuesto de estirado, el aditivo puede utilizarse en una concentración de aproximadamente 0,1% hasta aproximadamente 10% en peso del aceite. Cuando se utiliza en aceite de engrase, el aditivo puede utilizarse en una concentración

20 de aproximadamente 0,1% hasta aproximadamente 15% o más en peso del aceite.

Se entiende que el aditivo puede ser utilizado junto con otros aditivos incorporados a la sustancia orgánica. Con frecuencia es deseable, por ejemplo, incorporar también a la sustancia un antioxidante adicional. Otros aditivos frecuentemente incorporados al aceite lubricante incluyen desactivador metálico, colorante, mejorador del índice de viscosidad, depresor del punto de vertido o congelación, aditivos antiespumantes y detergente.

30 Se introducen los siguientes ejemplos para ilustrar

306983



de modo adicional la novedad y utilidad de la presente invención, pero no con la intención de limitar la misma indebidamente.

EJEMPLO I

5           Este ejemplo ilustra la preparación de un agente estabilizador por reacción de anhídrido "A" (anhídrido 5,6,7,8,9,9-hexacloro-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidro-5,8-metano-2,3-naftaleno dicarboxílico) con dietilentriamina.

10           La reacción se efectuó añadiendo gradualmente 213g. (0,5 moles) de anhídrido "A" a 258 g. (2,5 moles) de dietilentriamina a lo largo de un período de una hora. A continuación de esto, se añadieron 200 ml. de benceno, y se calentó y se sometió a reflujo la mezcla durante 1,5 horas aproximadamente. Durante el reflujo se separaron aproximadamente

15           9 ml. de agua. El benceno fué separado por destilación sobre un baño de vapor de agua. La dietilentriamina en exceso fué separada por destilación bajo alto vacío. En este momento la mezcla de reacción era un sólido fragil, amarillo-naranja que tenía un peso equivalente de nitrógeno

20           básico de 220. El producto fué molido hasta polvo fino y lavado varias veces con agua, disuelto en metanol y secado con sulfato de sodio anhidro. Esto fué seguido de filtración y evaporación del metanol, para dejar un líquido transparente, viscoso y rojo, que por reposo cristalizó a

25           un sólido rojo. El producto tenía un peso equivalente de nitrógeno básico de 262. Esto corresponde al equivalente teórico de nitrógeno de 255 para el producto de reacción de igual mol, que, como se ha indicado arriba, se cree que es una imida-amina.

306983



EJEMPLO II

En este ejemplo se preparó un aditivo mezclando, a temperatura ambiente con agitación íntima, 2,13 g. de ácido "A" (ácido 5,6,7,8,9,9-hexacloro-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidro-5,8 metano-2,3-naftaleno dicarboxílico), 2,70 g. de oleilamina y 4,83 g. de sebacato de dioctilo, formando con ello una disolución del 50% de componente activo. La mezcla fué calentada ligeramente con agitación continuada, con el fin de asegurar una disolución homogénea.

10 EJEMPLO III

Se preparó un aditivo utilizando una amina formada haciendo reaccionar  $N^1, N^3$ -bis-(1-etil-3-metilpentil)-dietilentriamina con disulfuro de carbono, y haciendo reaccionar después la amina resultante con ácido "A". La reacción de la  $N^1, N^3$ -bis-dietilentriamina con disulfuro de carbono se efectuó disolviendo 327 g. (1 mol de la triamina en 500 cc. de xileno, y añadiendo lentamente a esto 76 g. (1 mol) de disulfuro de carbono con agitación vigorosa. Después fué agitada y calentada la mezcla hasta reflujo, hasta que cesó el desprendimiento de sulfuro de hidrógeno. Después de la terminación de la reacción, se separó el disolvente por destilación a vacío. El producto tenía un equivalente de neutralización de 359,7 que corresponde al equivalente de neutralización calculado de 369,7.

25 La sal de amina fué preparada mezclando, a temperatura ambiente con íntima agitación, 7,35 g. (0,02 moles) del producto de reacción triamina-disulfuro de carbono, 4,43 g. (0,01 moles) del ácido "A" y 11,7 g. de sebacato de dioctilo, formando con esto una disolución del 50% de componente activo. La mezcla fué calentada ligeramente con agita-

306983



ción continuada, con el fin de asegurar una disolución homogénea. Fue recogido el concentrado de aditivo en forma de un líquido viscoso de color de paja.

#### EJEMPLO IV

5           Se hizo reaccionar una proporción de un mol de ácido "A" con una proporción de medio mol de "Duomeen T" (N-alcohol-1,3-diaminopropano en el que el grupo alcohol contiene de doce a veinte átomos de carbono y principalmente de dieciseis a dieciocho átomos de carbono) mezclando éste, a temperatura ambiente y con agitación íntima, con  
10 una disolución en benceno del ácido "A".

#### EJEMPLO V

Se hicieron reaccionar iguales proporciones en moles de anhídrido "B" (anhídrido 5,6,7,8,9,9-hexacloro-1,2,3,4, 4a,5,8,8a-octahidro-1,4,5,8-dimetano-2,3-naftaleno dicarboxílico) y "Diam. 26" sometiendo a reflujo el anhídrido "B" y el "Diam. 26" en disolvente de benceno, con la simultánea separación del agua formada en la reacción.

#### EJEMPLO VI

20           En este ejemplo se preparó un aditivo haciendo reaccionar iguales proporciones en moles de anhídrido "B" y N,N'-di-sec-octil-p-fenilendiamina bajo condiciones de reflujo y en presencia de disolvente de benceno.

#### EJEMPLO VII

25           Como se ha expuesto anteriormente, en una realización de la invención se usa el aditivo en aceite lubricante. Un método de evaluar aceites lubricantes es por medio de la máquina de Falex. Este procedimiento se describe con detalle en un libro titulado "Ensayo de lubricantes", escrito  
30 por E.G. Ellis, y publicado por Scientific Publications

306983



Great Britain Limited, 1953, páginas 153-154. En breves palabras, la Máquina de Falex consta de una espiga rotatoria que funciona entre dos cojinetes en forma de "V", que están apoyados contra la espiga por medio de un resorte, y que están provistos de medios para variar la carga. El aceite que ha de ser ensayado se vierte en una artesa metálica en la que están parcialmente sumergidos la espiga y los cojinetes. La máquina se hizo funcionar durante 5 minutos a cargas de 113,3 y 226,6 kg, y después durante 45 minutos a una carga de 340 kg. Los datos recogidos incluyen la temperatura del aceite para cada una de las cargas y el par en cm.-kg. para cada una de las cargas, así como el desgaste, que se determina por medio de un dispositivo de rueda de trinquete en el que los dientes están avanzados con el fin de mantener la carga deseada. Cada diente es equivalente a aproximadamente 0,000056 cm. Los aditivos preferidos son los que comunican baja temperatura, bajo par y bajo desgaste al aceite.

En otra serie de ensayos se hizo funcionar la máquina durante 5 minutos a cada una de las cargas desde 113,3 kg. hasta el agarrotamiento, a incrementos de 113,3 kg. Se registran la carga máxima y el tiempo en minutos hasta el agarrotamiento a esta carga, así como la temperatura del aceite. En este caso se prefiere la temperatura superior, porque significa que el aceite trabaja satisfactoriamente a una temperatura superior.

El aceite lubricante utilizado en este ejemplo era un aceite lubricante sintético de sebacato de dioctilo, vendido bajo la marca "Plexol 201".

El experimento núm. 1, en la tabla siguiente, se hizo

306983



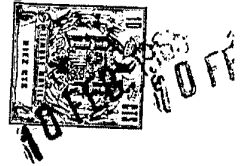
utilizando el "Plexol" que no contenía aditivo, y por lo tanto es el experimento de control o em blanco.

El experimento núm. 2 se hizo utilizando otra muestra del "Plexol" a la que se había añadido un 2% en peso del aditivo preparado según se describe en el ejemplo I.

El experimento núm. 3 se hizo utilizando otra muestra del "Plexol" a la que se había añadido un 2% en peso del aditivo preparado según se describe en el ejemplo II.

El experimento núm. 4 se hizo utilizando otra muestra del "Plexol" a la que se había añadido el 2% en peso del aditivo preparado según se describe en el ejemplo III.

306983



Condiciones de agarrotamiento

<u>Carga, kg</u>	<u>Carga, Kg.</u>	<u>Tiempo</u>	<u>Temperatura, °C</u>
Experimento Núm.			
1	340	2	254
2	680	3,7	357
3	793	1,5	385
4	680	1,2	366

S-Agarrot

306983



De los datos de la Tabla anterior se observará que el sebacato de dioctilo sin aditivo (experimento núm. 1) sufrió el agarrotamiento a una carga de 340 kg. Por el contrario, las condiciones de agarrotamiento para las muestras de sebacato de dioctilo que contenían los aditivos de la presente invención, fueron: 680 y 793 kg.

EJEMPLO VIII

Se hizo otra serie de evaluaciones utilizando un aceite mineral purificado, vendido comercialmente bajo la marca "Carnes 340 White Oil". Las especificaciones típicas de este aceite incluyen las siguientes:

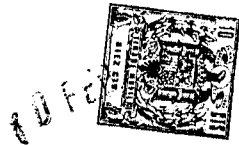
	Intervalo de destilación	393-524
	Peso específico a 15,6 °C	0,8836
15	Viscosidad a 38 °C a 99 °C	360 52,2
	Punto de inflamación, °C	227
	Punto de vertido, °C	- 29
	Índice de refracción a 20 °C	1,4805
	Color Saybolt	+ 30

20 El experimento núm. 5 de la siguiente tabla se hizo utilizando el aceite blanco sin contener aditivo, y es por tanto el experimento en blanco o de control.

El experimento núm. 6 se hizo utilizando otra muestra del aceite blanco a la que se había añadido el 2% en peso del aditivo preparado según se describe en el Ejemplo I. El aditivo no era fácilmente soluble en el aceite blanco, y por consiguiente fué solubilizado mezclándolo con nonilfenol, y calentando y agitando a medida que se necesitaba.

30 El experimento núm. 7 se hizo utilizando otra muestra del aceite blanco, a la que se había añadido el 2% en peso

306983



del aditivo preparado según se describe en el Ejemplo II. También en este caso fué solubilizado el aditivo con nonilfenol.

5 El experimento núm. 8 se hizo utilizando otra muestra del aceite blanco a la que se había añadido el 2% en peso del aditivo preparado según se describe en el Ejemplo III.

306983



10 FEB 1952

Condiciones de agarrotamiento

Carga, carga Kg.    Tiempo    Temperatura °C  
Experieme  
to, núm.

5	193	0,1	135
6	454	2,5	371
7	441	0,1	232
8	793	2,0	399

S - Agar:

306983



También. aquí se observará que el aceite sin aditivo sufrió el agarrotamiento a una baja carga que, en este caso, era de 193 kg. Por el contrario, el aceite blanco que contenía el aditivo de la presente invención no sufrió agarrotamiento hasta cargas de 441 a 793 kg.

EJEMPLO IX

Fué utilizado el aditivo del ejemplo I en una concentración del 0,3% en forma de un aditivo en una grasa. El aditivo fué incorporado a un aceite lubricante comercial Mid-Continent que tenía una viscosidad S.A.E. de 20. Después se mezcló aproximadamente un 92% del aceite lubricante con aproximadamente un 8% en peso de estearato de litio. Se calentó la mezcla hasta aproximadamente 232 °C, con agitación constante. La grasa fué enfriada subsiguientemente, mientras se agitaba, hasta aproximadamente 120 °C, y después se enfrió más la grasa lentamente hasta la temperatura ambiente.

Se ensayó la estabilidad de la grasa según el método ASTM D-942, método en el que se coloca una muestra de la grasa en una bomba y se mantiene a una temperatura de 120°C. Se carga oxígeno a la bomba, y se toma como período de inducción el tiempo que se requiere para una caída de presión de 0,34 atmósferas. Una muestra de la grasa sin aditivo alcanza el período de inducción en ocho horas aproximadamente. Por el contrario, una muestra de la grasa que contenga el 0,3% en peso del aditivo de la presente invención no llegará al período de inducción durante más de 100 horas.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 12 de Diciembre de 1.963, bajo el núm. 329.951, se acoge a los beneficios del artículo

306983



10 FEB

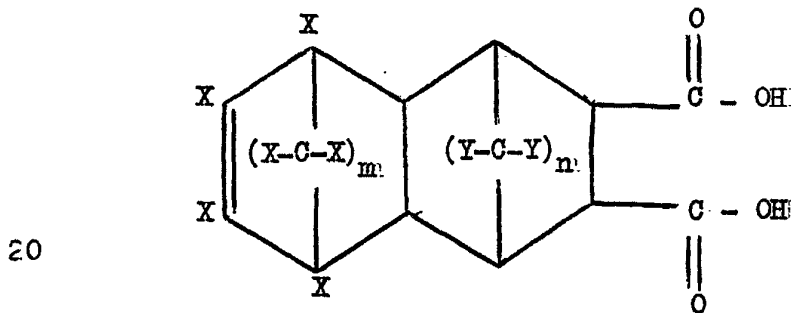
51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

5

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:

1.- Procedimiento para estabilizar un sustrato orgánico contra deterioro que comprende incorporar a él una concentración estabilizadora del producto obtenido haciendo reaccionar una amina con un compuesto policíclico seleccionado del grupo que consta de a) un ácido polihalopoli-  
10 hidroalcanonaftaleno dicarboxílico que tiene la estructura general  
15



25

en la que X es seleccionado del grupo que consta de halógeno, hidrógeno y un radical alcohilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, siendo halógeno por lo menos dos de las X, Y es seleccionado del grupo que consta de halógeno, hidrógeno y un radical alcohilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, m es un número entero de 1 a 4 y n varía de 0

30

a 4, b) un anhídrido de un ácido que tiene dicha estructura general y c) un éster de un ácido que tiene dicha estruc-



tura general.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la amina es hecha reaccionar con un compuesto seleccionado del grupo que consta de ácido 5,6,7,8,9,9-hexacloro-1,2,3,4,4a,5,8,8a,-octahidro-5,8-metano-2,3-naftalendicarboxílico, ácido 5,6,7,8,9,9-hexacloro-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidro-1,4,5,8-dimetano-2,3-naftalendicarboxílico, anhídridos de dichos ácidos y ésteres de dichos ácidos.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el que la amina es seleccionada del grupo que consta de una alcoholeno poliamina, un N-alcohol-1,3-diamino-propano que contiene de 8 a 25 átomos de carbono en el grupo alcoholo, una amina aromática, un éter aminodifenílico N-alcohol-sustituido, y un sulfuro de aminodifenilo N-alcohol-sustituido.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la amina es hecha reaccionar con el compuesto policíclico en presencia de un disolvente seleccionado del grupo que consta de un hidrocarburo aromático, un hidrocarburo parafínico y un éter.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la amina y el compuesto policíclico son hechos reaccionar poniéndolos en contacto en una proporción en la cual una proporción de un mol sustancialmente de dicho compuesto reacciona con una proporción de un mol de dicha amina.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la amina y el compuesto policíclico son hechos reaccionar poniéndolos en contacto en una proporción en la cual una proporción de un mol sustancial-

306983



mente de dicho compuesto reacciona con una proporción de dos moles de dicha amina.

5 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la amina es hecha reaccionar con el compuesto policíclico a una temperatura por debajo de 66°C a la cual es evitada la liberación de agua desde el producto.

10 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la amina es hecha reaccionar con el compuesto policíclico en presencia de un disolvente a una temperatura de reflujo dentro del margen de 80 ° a 260 °C, en el cual es liberada agua desde el producto.

15 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el producto de reacción es incorporado al sustrato orgánico en una concentración dentro del margen de 0,01 a 25% en peso.

20 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el producto de reacción es incorporado a un aceite lubricante para presión elevada en una concentración dentro del margen de 1 a 20% en peso de dicho aceite.

11.- Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el producto de reacción es incorporado a un aceite lubricante convencional en una concentración dentro del margen de 0,01 a 2% en peso de dicho aceite.

25 12.- Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el producto de reacción es incorporado a una grasa en una concentración dentro del margen de 0,5 a 5% en peso de dicha grasa.

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

306983



10 FEB

Esta Memoria consta de treinta y una hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

10 FEB. 1965

P.A.

Alcaldía de Euzkadi  
Por Pedro

*Etola*