22 FEB. 1965

307019

P. 28.173.-

Case 1053

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 11 de Diciembre de 1964, con el núm. 307.019

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

"PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN PRODUCTO DE REACCION ACIDO-AMINA-FOSFATO"

==========

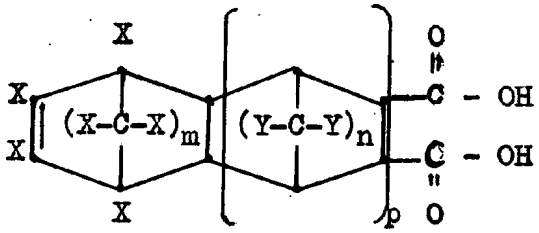
Esta solicitud se refiere a una nueva composición de materia que comprende el producto de reacción de un tipo particular de ácido dicarboxilico (o su anhidrido), una poliamina y un fosfato o tiofosfato, al procedimiento para llevar a cabo dicha reacción y a la utilización del producto de reacción resultante.

El producto de reacción del presente invento es particularmente valioso como aditivo a composiciones lubricantes que comprenden una mayor parte de un aceite de viscosidad lubricante. Un ejemplo especifico de tal composición lubricante es el aceite lubricante de extrema presión (E.P.) que se utiliza, por ejemplo,

en la lubricación de engranajes hipoides de automóviles. En este servicio, el aceite debe cumplir las severas exigencias de las condiciones de alto par de torsión con baja velocidad, de bajo par de torsión con alta velocidad y de alto par de torsión con alta velocidad. Tales aceites ademas deben comportarse frecuentemente de manera satisfactoria durante largos períodos de tiempo, equivalentes por ejemplo a 175.000 km. de recorrido y algunas veces incluso durante toda la vida del vehículo.

Tal como se ha indicado, el presente invento comprende la reacción de una poliamina y un fosfato con un tipo particular de ácido o anhidrido dicarboxilico a saber un ácido polihalopolihidropoliciclicodicarboxilico o un anhidrido de éste.

Por consiguiente, el presente invento proporciona un procedimiento para producir un producto de reacción de ácido, amina y fosfato, que comprende hacer reaccionar: a) un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 1) un ácido polihalopolihidropoliciclicodicarboxilico que tiene la estructura general



en la que X está seleccionado entre halogeno, hidrogeno y radicales alcohilo que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, siendo halogeno al menos dos de las X; Y está seleccionado entre halogeno, hidrogeno y radicales alcohilo que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, m es un número entero de 1 a 4, n y p varian de 0 a 4, y 2) un anhidrido de un ácido que tiene dicha estructura general con (b) una poliamina y (c) un fosfato seleccionado en-

tre el grupo que consiste en fosfatos de alcohilo y tiofosfatos de alcohilo, y separar el producto de reacción resultante.

Una especie del ácido o anhidrido es conocida como ácido o anhidrido "clorendico" o "HET". Este ácido es preparado por la reacción de adición Diels-Alder de ácido maleico y hexaclorociclopentadieno ("Hexaclor"). El anhidrido correspondiente es preparado por reacción de anhidrido maleico y hexaclorociclopentadieno. Este ácido (o anhidrido) es denominado también ácido (o anhidrido) 1, 4, 5, 6, 7, 7-hexaclorodiciclo-(2, 2, 1)-5-hepteno-2,3-dicarboxilico. Estas preparaciones se llevan a cabo usualmente haciendo reaccionar cantidades equimolares de los reactivos, generalmente por reflujo en presencia de un disolvente. Estas reacciones son muy conocidas em la técnica.

Otros ácidos dicarboxilicos apropiados, que contienen insaturación carbono-carbono, pueden ser empleados en lugar del ácido maleico, por ejemplo los ácidos fumarico, itaconico, citraconico y glutaconico. También, en lugar del hexacloro-ciclopentadieno se pueden emplear otros cicloalcadienos halo-sustituidos apropiados, incluyendo el 1,2-diclorociclopentadieno, 1, 5-diclorociclopentadieno, 1,2,3,triclorociclopentadieno, 1, 2, 3, 4,-tetraclorociclopentadieno, 1,2,3,4,5-pentaclorociclopentadieno y compuestos similares en los que la totalidad o parte del cloro está reemplazada por otro halogeno y, particularmente, bromo.

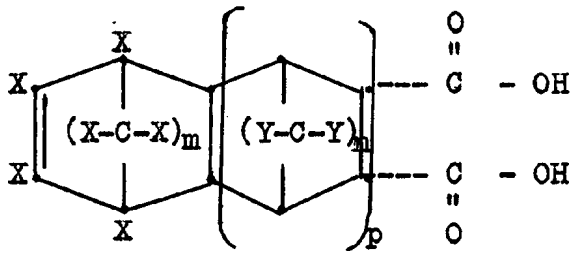
Una clase particularmente preferida de ácidos o anhidridos polihalopolihidropoliciclicodicarboxilicos es preparada por condensación Diels-Alder de un dieno alifatico conjugado con un ácido olefinicodicarboxilico y, seguidamente, condensación de nuevo del ácido ciclohexenodicarboxilico resultante con un halocicloalcadieno. Un ejemplo es la condensación Diels-Alder de 1,3-butadieno con ácido maleico para formar el ácido 1, 2, 3, 6-tetra-

hidroftalico, seguido de la condensación Diels-Alder con hexaclorociclopentadieno. El producto es el ácido 5,6,7,8,9,9-hexacloro-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidro-5, 8-metano-2, 3-naftalenodicarboxilico, al que por simplicidad se hace referencia aqui alternativamente como ácido "A". El correspondiente anhidrido es preparado partiendo de anhidrido maleico en lugar de ácido maleico, haciéndose referencia a él, alternativamente, como anhidrido "A". Se pueden utilizar otros dienos alifaticos conjugados, por ejemplo 2-metil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1, 3-hexadieno, y analogos, y similarmente pueden usarse otros ácidos dicarboxilicos insaturados y otros halocicloalcadienos, siendo conocidos en la técnica estas preparaciones.

Otro ácido (o anhidrido) polihalopolihidropoliciclicodicarboxilico preferido es preparado condensando ciclopentadieno con ácido (o anhidrido) maleico para formar ácido (o anhidrido) norborn-5-eno-2, 3-dicarboxilico, y condensando seguidamente éste último con hexacloro-pentadieno. El producto es ácido (o anhidrido) 5, 6, 7, 8, 9,9-hexacloro-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-octahidro-1, 4, 5, 8, -dimetano-2, 3, -naftalenodicarboxilico, y a él se hace referencia aquí como ácido "B" y anhidrido "B", respectivamente. Se pueden utilizar otros dienos cicloalifaticos conjugados, otros ácidos, o anhidridos, dicarboxilicos insaturados, y otros polihalocicloalcadienos para preparar ácidos o anhidridos polihalopolihidropoliciclico-dicarboxilicos apropiados.

De lo anterior, se verá que se puede utilizar cualquier ácido o anhidrido polihalopolihidropoliciclicodicarboxilico apropiado, de acuerdo con el presente invento. Dicho ácido puede ser ilustrado por la siguiente estructura general

307019 307019



en que X está seleccionado entre el grupo que consiste en halogeno, y particularmente cloro y/o bromo, hidrogeno y un radical alcohilo entre 1 y 10 átomos de carbono y, preferiblemente, entre 1 y 4, siendo halogeno al menos dos de las X, y está seleccionado entre el grupo que consiste en halogeno, hidrogáno y un radical alcohilo de 1 a 10 átomos de carbono y, preferiblemente, de 1 a 4, m es un número entero de 1 a 4, n varia entre 0 y 4, y p varia entre 0 y 4.

La estructura anterior ilustra el ácido dicarboxilico. En interés de la simplicidad, el correspondiente anhidrido no está ilustrado, pero es fácilmente deducible de la estructura del ácido.

Con referencia a la estructura anterior, cuando X es cloro, m es 1, n es 0 y p es 0, el compuesto es el ácido 1, 4, 5, 6, 7, 7-hexacloro-(2, 2, 1)-5-hepteno-2, 3,-dicarboxilico. Similarmente, cuando X es cloro, m es 1, n es 0 y p es 1, el compuesto es el ácido 5, 6, 7, 8, 9, 9-hexacloro-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-octahidro-5,8-metano-2, 3-naftalenodicarboxilico. También, cuando X es cloro, Y es hidrogeno, m es 1, n es 1 y p es 1, 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,-naftalenodicarboxilico.

Refiriendonos ahora a la poliamina reaccionante, los grupos amino de ésta pueden ser primarios, secundarios y/o terciarios. En una realización, al menos un grupo amino es un grupo amino primario o secundario y el otro grupo o grupos amino pueden

3070 19

ser primarios, secundarios o terciarios. En otra realización, ambos grupos amino de la diamina pueden ser aminas terciarias.

Una amina altamente apropiada es una alcohilenopoliamina, tal como etilenodiamina, propilenodiamina, butilenodiamina, pentilenodiamina, hexilenodiamina y analogas; dietilenotriamina, dipropilenotriamina, dibutilenotriamina, dipentilenotriamina, dihexilenotriamina y analogas, tambien trietilenotetramina, tripropilenotetramina, tributilenotetramina, tripentilenotetramina, trihexilenotetramina y analogas. También son apropiadas las alcohileno-poliaminas en las que uno o mas de los átomos de nitrogeno contienen sustituyentes alcohilo. El sustituyente o sustituyentes alcohilo pueden ser cualquiera de los del grupo que va desde el metilo hasta el eicosilo y mayores. Aminas ilustrativas de éstas son: N-alcohil-etileno-diamina, N,N'-dialcohil-etilenodiamina, y propilenodiamina, butilenodiamina, pentilenodiamina, hexilenodiamina similarmente sustituidas; N-alcohil-dietilenotriamina, N^1, N^3-dialcohil-dietilenotriamina, N^1, N^2, N^3-trialcohil-dietilenotriamina, dipropilenotriamina, dibutilenotriamina, dipentilenotriamina, dihexilenotriamina etc. similarmente sustituidas, N-alcohil-trietilenotetramina, N^1, N^4-dialcohil-trietilenotetramina, N^1, N^2, N^4-trialcohil-trietilenotetraamina, N^1, N^2, N^3, N^4-tetraalcohil-trietilenotetraamina, tripropilenotetraamina, tributilenotetraamina, tripentilenotetraamina, trihexilenotetraamina etc, similarmente sustituidas.

En otra realización, las diaminas son N-alcohil-diaminoalquenos. Una amina particularmente preferida de esta clase comprende un N-alcohil-1,3-diaminopropano en el que el grupo alcohilo contiene aproximadamente desde 8 a 25 átomos de carbono. Un cierto número de N-alcohil-diaminoalcanos de esta clase se encuentran disponibles comercialmente. En dos de éstos materiales,

307019

307019

que se venden bajo las marcas "Duomen T" y "Diam 26", el grupo alcohilo deriva del sebo y contiene entre aproximadamente 12 y aproximadamente 20 átomos de carbono por grupo, y principalmente entre 16 y 18 átomos de carbono. Se pueden preparar otros N-alcohil-1,3-diaminopropanos que contengan cualquier número deseado de átomos de carbono en el grupo alcohilo, desde metilo hasta eicosilo, o superiores.

Aunque se prefieren los N-alcohil-1,3-diaminopropanos, se pueden emplear otros N-alcohil-diamino-alcanos apropiados, incluyendo los ejemplos: N-alcohil-1,2-diaminoetano, N-alcohil-1,2-diaminopropano, N-alcohil-1, 2-diaminobutano, N-alcohil-1, 3-diaminobutano, N-alcohil-1, 4-diaminobutano, N-alcohil-1,2-diaminopentano, N-alcohil-1, 3-diaminopentano, N-alcohil-1, 4-diaminopentano, N-alcohil- 1, 5-diaminopentano, N-alcohil-1, 2- diaminohexano, N-alcohil-1,3-diaminohexano, N-alcohil-1, 4-diaminohexano, N-alcohil-1,5-diaminohexano, N-alcohil-1, 6-diaminohexano, etc.

En otra realización, la amina es una diamina aromática. Ejemplos ilustrativos incluyen: orto-, meta-, y particularmente para-fenilenodiaminas, asi como las N-alcohilado y/o N, N'-dialcohilado-fenilenodiaminas en los que el grupo o grupos alcohilo contienen de 1 a 12, o más , átomos de carbono. Otras aminas aromaticas incluyen los diaminodifenilalcanos en los que el grupo alcano contiene de 1 a 6, o más, átomos de carbono, éter diaminodifenílico, sulfuro de diaminodifenilo, diaminodifenilamina, asi como los compuestos de diaminodifenilo en que uno, o ambos grupos amino están sustituidos con un radical alcohilo de 1 a 16 átomos de carbono, cada uno de ellos. Se sobreentiende que se puede utilizar una mezcla de las poliaminas alifáticas y/o de las poliaminas aromáticas para la reacción con el ácido, o anhidrido, anteriormente expuesto.

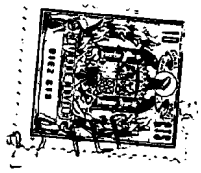
307019 307019

La reacción del ácido o anhídrido con la poliamina se efectúa de cualquier manera apropiada. La poliamina será seleccionada con particular consideración al ácido o anhídrido con el que ha de ser puesta en reacción. Por ejemplo, cuando se ha de utilizar el ácido o anhídrido "HET" la poliamina deberá ser una poliamina altamente alcohilada. Por ejemplo, las diaminas preferidas para la reacción con el ácido o anhídrido "HET" incluyen el "Duomeen T" o el "Diam 26" u otras diaminas altamente alcohiladas. Por otra parte, cuando se utiliza el ácido "A" o el anhídrido "A", se puede utilizar una poliamina mas fuerte (más basica), incluyendo la etilenodiamina, dietilenotriamina, o análogas.

Las condiciones específicas para hacer reaccionar el ácido o anhídrido y la poliamina dependerán de si el producto de reacción ha de ser una sal o un producto de neutralización, formado bajo condiciones que impiden la liberación de agua, o de si el producto de reacción ha de ser formado con liberación de agua. Cuando el producto de reacción ha de ser una sal, la poliamina puede comprender grupos amino primarios, secundarios y/o terciarios. Cuando se desea la mono- o semi-sal, los reaccionantes son hechos reaccionar en una proporción equimolar de ácido y poliamina. Cuando se desea la sal doble, los reaccionantes son hechos reaccionar en una proporción de un mol de acido y dos moles de poliamina. Sin embargo, cuando se desee, se puede utilizar un exceso de uno de los reaccionantes. El ácido es utilizado para la preparación de la sal. Cuando se ha de utilizar el anhídrido, éste es preferiblemente hidrolizado primeramente para formar el ácido, para la preparación subsiguiente de la sal.

Tal como se indica anteriormente, la formación de la sal se efectúa bajo condiciones suaves y convenientemente, se efectúa mezclando íntimamente los reaccionantes a la temperatura am-

3070 19 3070 19



biente (aproximadamente entre 10 y 32ºC), aunque se puede emplear una temperatura elevada, que no excederá generalmente de 70ºC aproximadamente, particularmente cuando la reacción se efectúa bajo una presión por encima de la atmosférica, que puede variar desde un tercio a 34 atmosferas o mas. El tiempo de mezcla será suficiente para efectuar una reacción sustancialmente completa, y puede variar desde aproximadamente 0,25 a 12 horas o más. La reacción se efectúa fácilmente mezclando íntimamente los reaccionantes, preferiblemente en presencia de un disolvente apropiado. El disolvente se utiliza para facilitar la disolución de los reaccionantes y particularmente del ácido, y formar así una solución fácilmente reaccionable. Uno o ambos reactivos pueden ser preparados como soluciones separadas en el disolvente, y seguidamente los reactivos son mezclados íntimamente. Se puede utilizar cualquier disolvente apropiado y, en una realización, comprende preferiblemente un hidrocarburo aromático, tal como benceno, tolueno, xileno, etilbenceno y cumeno, o mezclas de éstos. En otra realización, el disolvente comprende un hidrocarburo parafinico que incluye pentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano, o una mezcla de éstos. En otra realización el disolvente comprende un eter, y particularmente éter etílico. Puede ser empleado cualquier disolvente apropiado, en que los reaccionantes sean solubles y que sea inerte bajo estas condiciones. En la mayor parte de los casos, la solución de la sal en el disolvente será utilizada como tal en la siguiente etapa del proceso. Sin embargo, cuando se desee, el disolvente puede ser separado de la sal de cualquier manera apropiada.

Cuando se efectua la reacción del ácido o anhidrido y de la amina con liberación de agua, los reaccionantes son hechos reaccionar en una relación de una proporción molar de ácido y de 1 a 2 proporciones molares de poliamina, y proporciones molares iguales

307019 307019

de anhidrido y poliamina. Aqui tambien, se puede emplear, cuando se desee, un exceso de uno de los reaccionantes. Para favorecer el producto de reacción mol por mol, se utiliza preferiblemente un exceso de la poliamina, y este exceso puede variar hasta 10 o mas proporciones molares de poliamina por una proporción molar del anhidrido. Uno o ambos reaccionantes son preparados convenientemente como una solución en un disolvente. Seguidamente los reactivos son mezclados y calentados hasta condiciones de reflujo del disolvente, para originar la interación del ácido o anhidrido y la poliamina, con liberación de agua. La temperatura de reflujo dependerá del disolvente particular utilizado, y estará generalmente dentro del margen de aproximadamente 80ºC a 250ºC aproximadamente. Cuando se desee la reacción se efectua bajo presión superior a la atmosferica, que puede variar dentro del margen de un tercio a 34 atmosferas o más. El tiempo de refujo variará generalmente desde aproximadamente 0,5 a 12 horas o mas. Preferiblemente el agua formada durante la reacción es separada continuamente de la zona de reacción.

En la preparación del producto de reacción acompañada por la liberación de agua, se supone que el producto de reacción es una imida-amina. En una realización, este producto es recuperado en mezcla con el disolvente y puede ser utilizado como tal para la siguiente etapa del proceso. Sin embargo, cuando se desee, el disolvente puede ser separado de cualquier manera apropiada, incluyendo la destilación bajo la presión atmosferica o por debajo de la atmosferica, para recuperar el producto intermedio exento de disolvente.

El producto de reacción del ácido o anhidrido y la amina es hecho reaccionar para formar la sal de fosfato. Aunque se puede utilizar ácido fosforico, se emplea preferiblemente un fosfato de

307070 307070

alcohilo. Se utiliza cualquier fosfato de alcohilo, incluyendo los ortofosfatos ácidos de alcohilo y los pirofosfatos ácidos de alcohilo. En los ortofosfatos ácidos de alcohilo, se puede emplear el ester monoalcohilico, el ester dialcohilico, o una mezcla de éstos. En los pirofosfatos ácidos de alcohilo se puede emplear el ester monoalcohilico, el ester dialcohilico, el ester trialcohilico o mezclas de éstos, prefiriendose los esteres dialcohilicos. Los grupos ester pueden estar unidos al mismo o a diferentes atomos de fosforo. Generalmente, sin embargo, este compuesto será simetrico y, por consiguiente, los grupos ester alcohilico estarán unidos a diferentes átomos de fosforo.

En una realización preferida, el fosfato de alcohilo contiene al menos un grupo alcohilo de al menos 6 átomos de carbono, y más particularmente desde aproximadamente 6 hasta aproximadamente 20 o más atomos de carbono. Ortofosfatos ácidos de alcohilo ilustrativos preferidos incluyen: el ortofosfato ácido de monohexilo, el ortofosfato ácido de dihexilo, mezclas de ortofosfatos ácidos de mono- y dihexilo, y los correspondientes ortofosfatos de alcohilos superiores, hasta el ortofosfato ácido de mono-eicosilo, los ortofosfatos ácidos de dieicosilo y mezclas de ortofosfatos ácidos de mono- y dieicosilo. En otra realización el grupo o grupos alcohilo están seleccionados entre metilo, etilo, propilo, butilo y pentilo. Se pueden emplear mezclas de fosfatos que tienen grupos alcohilo de diferentes longitudes de cadena.

Los pirofosfatos ácidos de alcohilo preferidos incluyen el pirofosfato ácido de monohexilo, pirofosfato ácido de dihexilo, mezclas de pirofosfatos ácidos de mono- y dihexilo, y los correspondientes pirofosfatos ácidos de alcohilos superiores, hasta el pirofosfato ácido de mono-eicosilo, el pirofosfato ácido de dieico

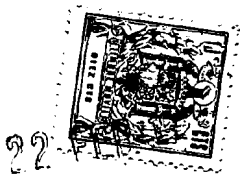
307019 307019

silo y mezclas de pirofosfatos ácidos de mono- y dieicosilo. En otra realización, el grupo o grupos alcohilo estan seleccionados entre metilo, etilo, propilo, butilo y pentilo. Se pueden emplear mezclas de fosfatos que tengan grupos alcohilo de diferentes longitudes de cadena.

Otro fosfato para la reacción con el producto de reacción del ácido (o anhídrido-) com poliamina es preparado por oxialcohilenación de un alcohol que puede ser de configuración alifática o aromática, y formación seguidamente del fosfato de éste. Los alcoholes alifáticos pueden ser saturados o insaturados, y contienen preferiblemente al menos 4 átomos de carbono, y más particularmente desde aproximadamente 6 a 20 o más átomos de carbono, incluyendo los alcoholes apropiados todos aquellos de la serie del alcohol butílico al eicosílico. Estos alcoholes se derivan convenientemente de los ácidos grasos e incluyen por consiguiente, por ejemplo: alcohol laurico, alcohol mirístico, alcohol palmítico, alcohol estearico, alcohol decilénico, alcohol dodecilénico, alcohol palmitoleico, alcohol oleico, alcohol linoleico, alcohol linolenico, alcohol gadoleico y similares.

Los alcoholes aromáticos incluyen el fenol y particularmente los alcohilfenoles. Los alcohilfenoles contienen preferiblemente, al menos 4 y, mas particularmente, desde aproximadamente 6 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono en el grupo alcohilico. Los alcohilfenoles ilustrativos incluyen la serie completa del hexilfenol al eicosilfenol, asi como los dialcohil- y trialcohilfenoles en que los grupos alcohilo están seleccionados entre los citados especificamente anteriormente. Tambien, los alcohilfenoles pueden contener uno o mas grupos alcohilo que contengan de 1 a 6 átomos de carbono, y uno o mas grupos alcohilo que contengan de 6 a 20 átomos de carbono.

307019 307070



La oxialcohilenación del alcohol alifatico o aromático se efectúa de cualquier manera apropiada. Aunque se prefiere el oxido de etileno para la reacción con el alcohol alifatico o aromatico, se sobreentiende que se puede utilizar oxido de propileno, oxido de butileno, oxido de pentileno, oxido de hexileno, o similares. La oxialcohilenación se efectua haciendo reaccionar el alcohol alifatico o aromatico con el oxido de alcohileno en las proporciones molares para producir el alcohol o fenol oxialcohilenado, que contenga el grupo oxialcohilenado en la deseada proporción. Preferiblemente, el alcohol o fenol oxialcohilenado contiene desde 2 hasta aproximadamente 12 o mas grupos oxialcohileno y, particularmente, desde 2 hasta aproximadamente 6 grupos oxialcohileno. La oxialcohilenación se conducirá generalmente a una temperatura entre la ambiente y aproximadamente 175ºC, y mas particularmente desde aproximadamente 90º hasta aproximadamente 150ºC, preferiblemente en presencia de un catalizador tal como hidroxido sodico, hidroxido potasico, amina terciaria, hidroxido cuaternario, o similares. Cuando la oxialcohilenación se ha de limitar a la adición de un grupo oxi, se utiliza el catalizador con los alcanoles, pero puede ser omitido con los alcohilfenoles. Se puede emplear una presión por encima de la atmosferica, y puede estar dentro de la zona de aproximadamente dos tercios a 68 atmosferas o mas.

El alcohol alifatico o aromatico oxialcohilenado es hecho reaccionar seguidamente, de cualquier manera apropiada, con P_2O_5 para formar el fosfato deseado, Se hace reaccionar una proporción molar de P_2O_5 u otro oxido de fosforo apropiado, para una o dos proporciones molares del hidrocarburo oxialcohilenado. En general, se emplea un exceso de P_2O_5 para asegurar una reacción completa. La reacción se efectua a una temperatura dentro del mar-

gen de la ambiente hasta aproximadamente 110ºC, y bajo condiciones sustancialmente anhidras. La forma ácida libre resultante del fosfato se recupera generalmente como un liquido viscoso.

Otra realización del invento considera la utilización de la sal de tiofosfato de alcohilo del producto de reacción del ácido (o anhidrido) con la poliamina. Dialcohil-ditiofosfatos ilustrativos incluyen la serie del ditiofosfato de monohexilo, ditiofosfato de dihexilo y mezclas de ditiofosfato de mono- y dihexilo hasta ditiofosfato de monoeicosilo, ditiofosfato de dieicosilo y mezclas de ditiofosfato de mono- y dieicosilo. Los ditiofosfatos de alcoholes alifaticos o aromaticos oxialcohilenados son preparados sustancialmente de la misma manera que se ha indicado anteriormente para los fosfatos de alcoholes alifaticos o aromaticos oxialcohilenados, excepto en que se utilizan P_2S_5 u otro sulfuro de fosforo adecuado, en lugar del oxido de fosforo.

La sal de fosfato o de tiofosfato del producto de reacción del ácido (o anhidrido) con la poliamina es preparada de cualquier manera apropiada. En general, el fosfato o tiofosfato se utilizará en una relación de una a dos proporciones molares de fosfato o tiofosfato por una proporción molar de producto de reacción del ácido (o anhidrido) con la amina. Sin embargo, se puede emplear un exceso o defecto del fosfato o tiofosfato, cuando se desee, y asi puede estar dentro del margen de aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 4 proporciones molares de fosfato o tiofosfato por una proporción molar de producto de reacción ácido (o anhidrido) con la poliamina. La sal es preparada de cualquier manera apropiada, y convenientemente, mezclando intimamente el producto de reacción del ácido (o anhidrido) con la poliamina y el fosfato o tiofosfato a la temperatura ambiente, aunque

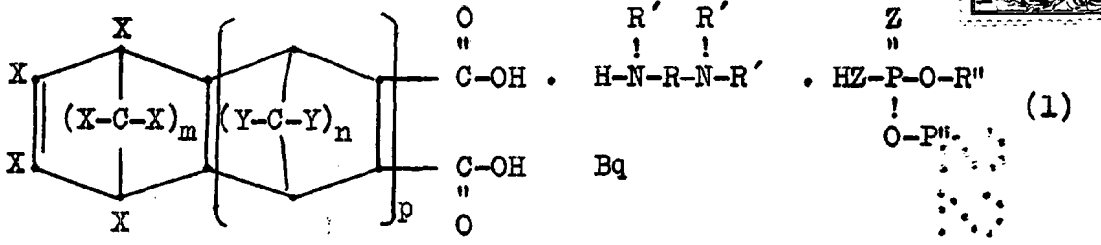
307019 307019

se puede utilizar una temperatura elevada que no excederá generalmente de aproximadamente 70ºC. La mezcla se puede efectuar a la presión atmosferica, o cuando se desee, bajo una presión por encima de la atmosferica, que puede estar dentro del margen de aproximadamente un tercio a 6,8 atmosferas o más. Tambien, cuando se desee, el fosfato o tiofosfato puede ser preparado como una solución en un disolvente apropiado, siendo mezclada seguidamente con el otro reactivo. Convenientemente, el disolvente será el mismo que se utiliza en la etapa anterior del proceso.

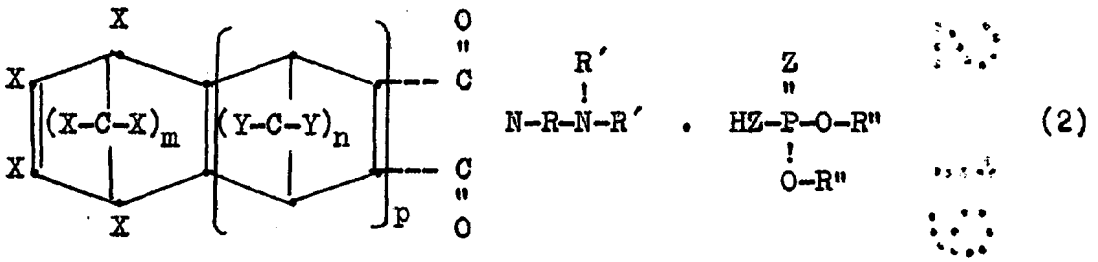
En general, se prefiere preparar el producto de reacción del presente invento en la secuencia anteriormente indicada de hacer reaccionar el ácido o anhidrido con la amina, y seguidamente con el fosfato o tiofosfato. En otra realización, el fosfato o tiofosfato puede ser hecho reaccionar con la poliamina para formar la sal de fosfato- o tiofosfato-poliamina, y ser hecho reaccionar seguidamente con el ácido o anhidrido. Aun en otra realización, el fosfato o tiofosfato puede ser mezclado en un aceite u otro substrato y ser añadido a éste el producto de reacción del ácido (o anhidrido) con la amina, para formar "in situ" la sal de fosfato.

Se supone que los productos de reacción del presente invento serán de las estructuras generales abajo ilustradas. En interés de la simplicidad, las estructuras abajo mostradas se limitan a productos preparados a partir de una diamina, sobreentendiendose que las estructuras serán modificadas cuando se utilice una poliamina que contenga 3 o mas átomos de nitrogeno, o cuando se utilice una poliamina ciclica tal como ciclohexil-diamina.

307019 307019



(1)



(2)

En las fórmulas estructurales anteriores, X, Y, m, n, y p, tienen las mismas significaciones que se han indicado anteriormente, R está seleccionado entre el grupo consistente en un grupo alcohileno de 2 a 20 átomos de carbono y un grupo arilo, R' está seleccionado entre el grupo consistente en hidrógeno y un grupo alcohilo de 1 a 30 átomos de carbono, R" está seleccionado entre el grupo consistente en hidrógeno, un grupo alcohilo de 1 a 30 átomos de carbono, un alcohol alifático oxialcohilenado y un alcohol aromático oxialcohilenado, Z está seleccionado entre el grupo consistente en oxigeno y azufre, B está seleccionado entre el grupo consistente en una diamina, un fosfato de diamina y un tiofosfato de diamina, y q puede ser 0 o 1.

Refiriendonos a la estructura (1), cuando q es 0, la composición de materia es la mono- o semi-sal preparada bajo condiciones que impiden la liberación de agua, tal como se ha indicado anteriormente. Cuando q es 1, la composición de materia es la sal doble preparada tambien bajo condiciones que impiden la liberación de agua. La figura (2) ilustra el producto de reacción formado bajo condiciones que liberan agua y, tal como se ha indicado anteriormente, se supone que es una sal de fosfato de imida-amina.

307019 3070

Se sobreentiende que el invento no se ha de limitar a las estructuras arriba ilustradas. El producto final puede contener una mezcla de compuestos incluyendo los formados por condensación intermolecular, polimerización, etc. A causa de que la estructura específica de los productos finales no ha sido definitivamente establecida, el invento se dirige en parte el método de fabricación.

Convenientemente, el producto final es recuperado como una solución en un disolvente apropiado y puede ser utilizado en esta forma como aditivo a un substrato orgánico. Sin embargo, cuando el producto se recupera en ausencia de un disolvente, o cuando el producto no es suficientemente soluble en el susbtrato, se puede obtener la solubilidad deseada disolviendo el producto de reacción en un disolvente mutuo. Disolventes apropiados para este objeto incluyen los fenoles y particularmente alcohilfenoles o polialcohilfenoles en los que el grupo alcohilo contiene de 6 a 20 átomos de carbono. El fenol se puede utilizar en una concentración desde aproximadamente 5%, y preferiblemente desde aproximadamente 25%, hasta aproximadamente 200% en peso, y mas particularmente desde aproximadamente 30% hasta aproximadamente 100% en peso del producto de reacción del presente invento.

Tal como se ha indicado anteriormente, el producto de reacción del ácido (o anhídrido) la amina y el fosfato del presente invento es particularmente ventajoso para su utilización en aceite lubricante, y particularmente en aceites lubricantes que deben cumplir severas exigencias. Se notará que el producto de reacción del presente invento contiene halogenos, nitrógeno y fosforo en una realización y tambien azufre en otra realización. Otra ventaja de los productos de reacción del presente invento

es la de que no causarán determinados de ellos, el oscurecimiento del aceite durante el uso.

El aceite lubricante puede ser de origen natural o sintético. Los aceites minerales incluyen los de origen petrolífero y son denominados aceite lubricante de motores, aceite lubricante del tipo para ferrocarriles, aceite para motores marinos, aceite de transformadores, aceite de turbinas, aceite de diferencial, aceite lubricante para Diesel, aceite de engranajes, aceite de cilindros, aceites con productos especiales y similares. Otros aceites naturales incluyen los de origen animal, marino o vegetal.

Los aceites lubricantes sintéticos son de diversos tipos, incluyendo los esteres alifáticos, óxidos de polialcohileno, siliconas, esteres de ácidos fosfóricos y silícicos, hidrocarburos altamente sustituidos con fluor y similares. Entre los esteres alifáticos, el sebacato de di-(2-etilhexilo) está siendo utilizado a una escala comercial comparativamente grande. Otros esteres alifáticos incluyen los azelatos de dialcohilo, suberatos de dialcohilo, pimelatos de dialcohilo, adipatos de dialcohilo y glutaratos de dialcohilo. Ejemplos específicos de estos esteres incluyen: azelato de dihexilo, azelato de di-(2-etilhexilo), glutarato de di-3,5,5-trimetilhexilo, glutarato de di-3,5,5-trimetilpentilo, pimelato de di-(2-etilhexilo), adipato de di-(2-etilhexilo), tricarbalilato de triamilo, tetracaproato de pentaeritrita, dipelargonato de dipropilen-glicol y di-(2-etilhexanonato) de 1,5-pentanodiol. Los óxidos de polialcohileno incluyen: óxido de poliisopropileno, dieter de óxido de poliisopropileno y diester de óxido de poliisopropileno. Las siliconas incluyen: metil-silicona, metil-fenil-silicona, y similares, y los silicatos incluyen, por ejemplo, silicato de tetraisooctilo, etc. Ejem-

plos típicos de hidrocarburos altamente fluorados son: aceite fluorado y perfluoro-hidrocarburos.

Aceites lubricantes sintéticos adicionales incluyen: (1) esteres de neopentilglicol en los que el grupo ester contiene de 3 a 12 átomos de carbono o más, y particularmente propionatos de neopentilglicol, butiratos de neopentilglicol, caproatos de neopentilglicol, caprilatos de neopentilglicol, y pelargonatos de neopentilglicol; (2)trimetilol-alcanos tales como: trimetilol -etano, trimetilol-propano, trimetilol-butano, trimetilol-pentano, trimetilol-hexano, trimetilol-heptano, trimetilol-octano, trimetilol-decano, trimetilol-undecano, y trimetilol-dodecano, así como los esteres de éstos, y particularmente triesteres, en los que las porciones ester contienen, cada una de ellas, de 3 a 12 átomos de carbono y pueden ser seleccionadas entre las representadas específicamente en lo que antecede en conexión con la descripción de los esteres de neopentil-glicol; y (3) fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, fosfato de trinonilo, fosfato de tridecilo, así como fosfatos mixtos de arilo y alcohilo.

El presente invento considera también la estabilización de grasas, incluyendo las grasas sintéticas usuales de base de metal, las preparadas a partir de cera de petroleo oxidada, grasas de petroleo, grasa de ballena, grasa de lana o lanolina y las preparadas a partir de grasas no comestibles, sebo, residuos de matadero, y similares.

El presente invento se utiliza para mejorar mas las propiedades de los fluidos de transmisión, fluidos hidráulicos, fluidos industriales, aceites para corte, aceites para laminación, aceites sulfonados o solubles, compuestos para embutición y aceites espesos o consistentes.

Aunque el producto de reacción del presente invento es par-

ticularmente ventajoso en substratos sometidos a altas temperaturas, se sobreentiende que puede ser utilizado para proteger otros substratos que se deterioran en el almacenamiento, durante el tratamiento, y/o en el uso, incluyendo combustibles para motores tales como gasolina insaturada, mezclas de gasolinas insaturadas y saturadas, combustible para reactores, aceite Diesel, aceite combustible (fuel-oil), aceite residual, aceite secante, caucho poliolefinas, resinas y ceras.

El producto de reacción del presente invento se utiliza como aditivo en aceite lubricante, en una concentración pequeña pero estabilizante. Dependiendo de la utilización particular, el aditivo se puede emplear en una concentración desde aproximadamente 0,01% hasta 25% y preferiblemente desde aproximadamente 0,05% hasta aproximadamente 10% en peso del aceite. Estas y las siguientes concentraciones se basan en el constituyente activo y no incluyen el disolvente o fenol solubilizante, si se utiliza. Cuando se utiliza el aditivo, en aceites lubricantes convencionales, se emplea generalmente en una concentración de aproximadamente 0,01% hasta aproximadamente 2% en peso del aceite. Cuando se utiliza en aceites lubricantes para trabajos mas duros, tales como aceites para engranajes hipoides, el aditivo se utiliza en una concentración de aproximadamente 1% hasta aproximadamente 20% o más en peso del aceite. En general, se emplea sustancialmente la misma gama de concentración de aditivo cuando el aceite se utiliza como fluido de transmisión, fluido hidraulico o fluido industrial. Cuando el aceite se utiliza en la formulación de una grasa, el aditivo se utiliza en una concentración de aproximadamente 0,5% hasta aproximadamente 5% en peso del aceite. Cuando se utiliza en aceite para corte, aceite para laminación, aceites sulfonados o solubles, compuestos para embutición o similares, el aditivo

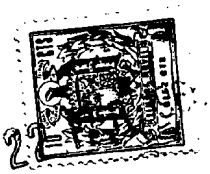
se puede utilizar en una concentración de aproximadamente 0,1% hasta aproximadamente 10% en peso del aceite. Cuando se utiliza en aceites consistentes o espesos el aditivo se puede utilizar en una concentración aproximadamente desde 0,1% a 15% en peso o mas del aceite.

Se sobreentiende que el aditivo se puede utilizar juntamente con otros aditivos incorporados al aceite, tales como un antioxidante.

Los siguientes ejemplos se introducen para ilustrar mas la novedad y utilidad del presente invento.

Ejemplo 1: Este ejemplo ilustra la 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 dicarboxilico) con dietileno- triamina y subsiguiente reacción con ortofosfatos ácidos mixtos de mono- y ditridecilo. La primera reacción se efectuó añadiendo gradualmente 213 g. (0,5 moles) de anhídrido "A" a 258 g. (2, 5 moles) de dietilenotriamina, durante un periodo de una hora. Despues de ésto, se añadiéron 200 ml. de benceno y la mezcla se calentó y se puso a reflujo durante aproximadamente 1,5 horas. Durante el reflujo se separaron aproximadamente 9 ml. de agua. El benceno fué separado por destilación sobre un baño de vapor. El exceso de dietileno-triamina fué separado por destilación bajo alto vacio. En este punto, la mezcla de reacción era un solido fragil amarillo-naranja que tenía un peso equivalente de nitrogeno básico de 220 g. El producto fué molido hasta un polvo fino y fue lavado varias veces con agua, disuelto en metanol y secado con sulfato de sodio anhidro. Esto fué seguido por filtración y evaporación del metanol, para dejar un líquido transparente viscoso rojo que cristalizó en un solido rojo por reposo. El producto tenía un peso equivalente de nitrógeno básico de 262 g. Esto corresponde a un equivalente teóri-

307019 307019



co de nitrógeno de 255 para el producto de reacción equimolar que, tal como se ha indicado anteriormente, se supone que es una imida-amina.

El producto de reacción de anhídrido "A" y dietilenotriamina, preparado de la manera anterior, fué hecho reaccionar seguidamente con ortofosfatos ácidos mixtos de mono- y di-tridecilo, mezclando íntimamente a la temperatura ambiente 2,55 g. (0,01 equivalentes) del producto de reacción de anhídrido "A" con dietilenotriamina con 3,73 g. (0,01 equivalentes) de ortofosfato ácido mixto de mono- y di-tridecilo. La mezcla fué calentada y agitada hasta quedar homogenea. Por enfriamiento se recuperó el producto como un solido cereo transparente, de color pardo.

Ejemplo 2: Este ejemplo ilustra la preparación de un fosfato de otra porción del producto de reacción de anhídrido "A" con dietilenotriamina descrito en el Ejemplo 1. El fosfato utilizado en este ejemplo es un fosfato de monilfenol polioxietilenado, que contenía un promedio de aproximadamente 5 grupos oxietilenados. El fosfato de nonilfenol polioxietilenado se preparó de la manera anteriormente descrita. La sal se preparó mezclando a la temperatura ambiente, con íntima agitación, 5,12 g. (4 equivalentes) del producto de reacción de anhídrido "A" con dietilenotriamina, con 22,4 g. (4 equivalentes) del fosfato de nonilfenol polioxietilenado. Se recuperó el producto como un líquido pardo transparente viscoso y, por análisis, se encontró que tenía un índice de refracción n_{25}^{D} de 1,508 y una viscosidad vertical de Gardner a 60ºC de 22 segundos.

Ejemplo 3: Este ejemplo ilustra la preparación de una sal de ditiofosfato de otra porción del producto de reacción de anhídrido "A" con dietilenodiamina descrito en el ejemplo 1. El ditiofosfato utilizado en este ejemplo es ditiofosfato de disec-

307019 3070

-octilo. Se preparó la sal, mezclando a la temperatura ambiente, con íntima agitación, 2,55 g. (0,01 equivalentes) del producto de reacción de anhídrido "A" con dietilenotriamina, con 3,95 g. (0,01 equivalentes) del ditiofosfato de di-sec-octilo. El producto se recuperó como un líquido transparente pardo muy viscoso.

Ejemplo 4: Proporciones equivalentes del producto de reacción de anhídrido "A" con dietilenotriamina, descrito en el ejemplo 1, y ditiofosfato de nonilfenol polioxietilenado (preparado de la manera anteriormente descrita) se mezclaron íntimamente a la temperatura ambiente y se recuperó la sal de ditiofosfato de nonilfenol polioxietilenado.

Ejemplo 5: En este ejemplo los ortofosfatos ácidos mixtos de mono- y di-octilo de la mono-sal se prepararon por reacción de proporciones equimolares de ácido "A" y "Duomeen T". El ácido "A" y el "Duomeen T" se mezclaron en proporciones equimolares a la temperatura ambiente con íntima agitación. Para facilidad de manipulación y de reacción, el ácido "A" fué preparado como una solución en benceno y el "Duomeen T" fué añadido a ésta. Después de completarse la reacción, el disolvente fué separado de la mezcla y la mono-sal fué recuperada como un material viscoso. A este producto se añadió una proporción equivalente de los ortofosfatos ácidos mixtos de mono- y di-octilo, y la mezcla fué agitada íntimamente a la temperatura ambiente hasta completarse la reacción.

Ejemplo 6: La sal doble de ditiofosfato del producto de reacción de ácido "A" y "Duomeen T" se preparó haciendo reaccionar dos proporciones molares de "Duomeen T" con una proporción molar de ácido "A", a la temperatura ambiente con íntima agitación. Aquí también, la reacción se llevó a cabo convenientemente en disolvente de benceno. La sal doble fué recuperada en el disolvente, y a éste se añadieron dos equivalentes de los ditiofosfatos mixtos

30719

30719

de mono- y di-decilo por un equivalente de la sal doble de ácido "A" y "duomeen T". Se preparó la sal mezclando intimamente los reactivos a la temperatura ambiente.

Ejemplo 7: La composición de este ejemplo se preparó haciendo reaccionar proporciones equimolares de anhidrido "B" anhidrido 5, 6, 7, 8, 9, 9-hexacloro-1, 2, 3, 4, 4a, 5,8, 8a-octahidro-1,4, 5,8-dimetano-2,3-naftaleno dicarboxilico y "Diam 26". Esta reacción se efectuó sometiendo a reflujo anhidrido "B" y "Diam 26" en disolvente de benceno, con separación simultánea del agua formada durante la reacción. Después de completar la reacción, se mezcló una proporción equivalente de fosfato de nonilfenol polioxietilenado, que contenia un promedio de aproximadamente 5 grupos polioxietilenados, juntamente con la mezcla de reacción de anhidrido "B"-"Diam 26". La mezcla resultante fué agitada a la temperatura ambiente durante un tiempo suficiente para efectuar la formación de sal.

Ejemplo 8: Proporciones equimolares de ácido "HET" (ácido 1, 4, 5, 6, 7, 7-hexaclorodiciclo-(2,2,1)-5-hepteno-2, 3-dicarboxilico) y "Duomeen T" fueron hechas reaccionar en presencia de éter etilico como disolvente, con intima agitación a la temperatura ambiente hasta completar la reacción. A la mezcla de reacción resultante se añadió una proporción equivalente de tiofosfato de dodecilo, seguida por una agitación a la temperatura ambiente hasta completar la formación de sal.

Ejemplo 9: La sal doble de ácido "HET", "Duomeen T" y ditiofosfatos mixtos de mono-y -di-dodecilo se preparó haciendo reaccionar primeramente, a la temperatura ambiente, una proporción molar de ácido "HET" y dos proporciones molares de "Duomeen T" en éter etilico como disolvente. Después terminada la reacción, se añadieron dos equivalentes de ditiofosfatos mixtos de mono- y

307019 307019

di-dodecilo, y se agitó la mezcla de reacción a la temperatura ambiente hasta que se completo la formación de sal.

Ejemplo 10: Proporciones equimolares de anhidrido "B" y N, N'-di-sec-octil-p-fenilenodiamina fueron hechas reaccionar en condiciones de reflujo en presencia de benceno como disolvente. Después de completar la reacción se añadio una proporción equivalente de fosfato de dinonilfenol polioxipropilenado que contenia una media de 4 grupos oxipropileno, a la mezcla de amida y amina, y se agitó intimamente la mezcla a la temperatura ambiente hasta que tuvo lugar la formación de sal.

Ejemplo 11: Como se indica anteriormente, la sal del presente invento es preparada convenientemente en solución para su utilización como aditivo. Cuando se ha de utilizar la sal como aditivo en un aceite lubricante sintético tal como, por ejemplo, sebacato de dioctilo, la sal es preparada convenientemente como una solución de reserva en este aceite sintético. Tal composición de aditivo se preparó mezclando a la temperatura ambiente y amasando íntimamente 2,55 g del producto de reacción de anhidrido "A" y dietilenotriamina, preparado como se describe en el ejemplo 1, 3,73, g de ortofosfatos ácidos mixtos de mono- y di-tridecilo y 6,28 g de sebacato de dioctilo. La mezcla resultante es una solución liquida viscosa de color ambar.

Ejemplo 12: Otra composición similar a la descrita en el ejemplo 2 se preparó en mezcla con sebacato de dioctilo como sigue: 1,28 g del producto de reacción de anhidrido "A" y dietileno-triamina preparado como se describe en el ejemplo 1, 5,6 g de fosfato de nonilfenol polioxietilenado descrito en el ejemplo 2 y 6,88 g de sebacato de dioctilo se mezclaron a la temperatura ambiente y se agitaron intimamente para formar un liquido viscoso, color ambar.

307019 307019

Ejemplo 13: Se preparó otra composición mezclando 2,55 g del producto de reacción de anhidrido "A" y dietilenotriamina preparado tal como se describe en el ejemplo 1, 9,63 g del ditiofosfato de di-sec-octilo descrito en el ejemplo 3 y 12,2 g de sebacato de dioctilo. Esta mezcla fué agitada intimamente a la temperatura ambiente y se recuperó el producto como un liquido viscoso.

Ejemplo 14: La composición de este ejemplo se preparó mezclando 2,55 g del producto de reacción de anhidrido "A" y dietilenotriamina preparado tal como se describe en el ejemplo 1, 9,63 g de ditiofosfato de nonilfenol polioxietilenado que contenia 4 grupos oxietileno y 12,2 g. de sebacato de dioctilo. La mezcla fué agitada a la temperatura ambiente y se recupero el producto como un liquido viscoso.

Ejemplo 15: Un método de evaluar aceites lubricantes E.P. (extrema presión) es por medio de la máquina Falex. Este procedimiento se describe con detalle en un libro titulado)"Ensayo de lubricantes" de E.G. Ellis y publicado por Scientific Publications (Great Britain) Limited, 1953, pags. 150-154. Brevemente, la máquina Falex consiste en un vastago giratorio que se mueve entre dos apoyos en forma de "V" que son apretados con resorte contra el vastago y que están provistos de medios para variar la carga. El aceite a ensayar es vertido en una cuba de metal en la que el vastago y los rodamientos están parcialmente sumergidos. Se hizo funcionar la máquina 5 minutos cada vez con cargas de 113,3 y 226,6 kg. y seguidamente durante 45 minutos con cargade 340 kg. Los datos recogidos incluyen la temperatura del aceite para cada una de las cargas y el par de torsión en cm-kg para cada carga, así como el desgaste que es determinado por una disposición de rueda de trinquete en la que los dientes están avanzados para mantener

307019 307019

la carga deseada. Cada diente es equivalente a aproximadamente 0,000056 cm. Los aditivos preferidos son aquellos que producen baja temperatura, par de torsión bajo y pequeño desgaste.

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

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

El ensayo nº 1 de la siguiente tabla es un ensayo efectuado con el "Plexol" que no contenia aditivo, y de esta manera es el ensayo en blanco o de control.

El ensayo nº 2 es un ensayo hecho utilizando otra muestra de "Plexol" a la que se habia añadido un 2% en peso de la sal preparada como se ha descrito en el ejemplo 11.

El ensayo nº 3 es un ensayo hecho utilizando otra muestra del "Plexol" a la que se habia añadido un 2% en peso de la sal preparada como se ha descrito en el ejemplo 12.

En el ensayo nº 4 es un ensayo hecho utilizando otra muestra del "Plexol" a la que se habia añadido un 2% en peso de la sal preparada como se ha descrito en el ejemplo 13.

El ensayo nº 5 es un ensayo hecho utilizando otra muestra del "Plexol" a la que se habia añadido un 2% en peso de la sal preparada como se ha descrito en el ejemplo 14.

307019 307019

TABLA I

Carga kg. Ensayo nº	Temperatura, ºC			Par de torsión cm-kg.		
	113.3	226.6	340	113.3	226.6	340
1	66	111	254-S	17-22	50-56	101-S
2	81	141	192	28-39	78-95	101-129
3	77	117	173	28-39	67-73	95-112
4	58	104	161	22-28	62-78	78-106
5	73	146	204	28-34	84-95	118-140

S - Agarrotamiento

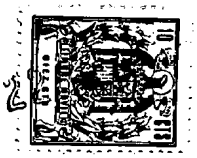
307019

307019

Desgaste, dientes			Condiciones de agarrotamiento		
113,3	226,6	340	Kg de carga	Tiempo	Temperatura ºC
0	0	S	340	2	254
0	0	9	793	0.1	295
0	0	5	680	1.6	274
0	0	9	680	1.7	329
0	0	19	793	1.7	371

307019

307019



De los datos de la tabla anterior se verá que el sebacato de dioctilo sin aditivo (ensayo nº 1) experimenta el agarrotamiento para una carga de 340 kg. En contraste, las condiciones de agarrotamiento para las muestras del sebacato de dioctilo que contenían los aditivos del presente invento fueron de 680 y 793 kg. También es de importancia el hecho de que el aceite después de la prueba en el ensayo nº 3 era transparente, demostrando así que el aditivo sirve para impedir el oscurecimiento del aceite durante las severas condiciones de ensayo. Similarmente, el aceite en el ensayo nº 2 experimentó solamente un ligero oscurecimiento durante la evaluación.

Ejemplo 16: Se hicieron otra serie de evaluaciones utilizando un aceite mineral purificado vendido en el comercio bajo la marca "Carnes 340 White Oil". Las especificaciones típicas de este aceite incluyen los siguientes valores:

Zona de destilación, ºC	393-524
Peso especifico (15,6ºC)	0,8836
Viscosidad a 37,8ºC	360
a 99ºC	52,2
Punto de inflamación, ºC	227
Punto de descongelación, ºC	- 28,9
Indice de refracción a 20ºC	1,4805
Color Saybolt	+ 30

El ensayo nº 6 en la tabla siguiente es el ensayo efectuado utilizando el aceite blanco que no contenia aditivo y, por tanto, es el ensayo en blanco o de control.

El ensayo nº 7 es un ensayo efectuado utilizando otra muestra del aceite blanco a la que se había añadido 2% en peso del aditivo preparado como se ha descrito en el ejemplo 11.

307019 307019

El ensayo nº 8 es un ensayo efectuado utilizando otra muestra del aceite blanco a la que se habia añadido 2% en peso del aditivo preparado como se ha descrito en el ejemplo 12. La sal no era facilmente soluble en el aceite blanco y, por consiguiente fué solublizada mezclando con ella nonilfenol, y calentando y agitando lo necesario.

El ensayo nº 9 es un ensayo efectuado utilizando otra muestra del aceite blanco a la que se habia añadido 2% en peso del aditivo preparado como se ha descrito en el ejemplo 13. Aquí tambien, la sal fué solubilizada con nonilfenol.

El ensayo nº 10 es un ensayo efectuado utilizando otra muestra del aceite blanco a la que se habia añadido 2% en peso del aditivo preparado como se ha descrito en el ejemplo 14. Aquí tambien, la sal fué solubilizada con nonilfenol.

307019

307019

TABLA II

Carga, kg. Ensayo nº	Temperatura ºC			Par de torsión cm-kg.			Desgaste, dientes			Condiciones de agarrotamiento		
	113,3	226,6	340	113.3	226.6	340	113.3	226.6	340	Kg. de carga	Tiempo	Temp. ºC
6	78	117-S	-	28.34	168-S	-	0	S	-	193	0.1	135
7	92	148	189	39-45	90-95	106-134	0	0	11	566	0.6	253
8	73	129	194	28-39	73-78	101-118	0	0	6	566	3.7	260
9	80	138	281	34-39	78-90	140-168	0	0	6	680	3.0	357
10	84	159	238	34-45	90-101	129-151	0	0	26	680	0.8	357

S - Agarrotamiento

307019

307019

307019

Aqui tambien, se ve que el aceite sin aditivo (ensayo nº 6) sufre agarrotamiento en el momento en que la carga ha aumentado hasta 193 kg,. En contraste, el aceite blanco que contenia el aditivo del presente invento no sufrió agarrotamiento hasta las cargas de 566 y 680 kg. Tambien es de importancia el hecho de que el aceite blanco del ensayo nº 8, después de la exposición a las severas condiciones, era transparente. Los aceites de los ensayos nº 7 y 9 se oscurecieron solo ligeramente.

Ejemplo 17: El producto de reacción del ejemplo 1 se utilizó en una concentración de 0,3% en peso como un aditivo para grasa. El aditivo se incorpora a un aceite lubricante Mid-Continent comercial que tenia una viscosidad S. A. E. de 20. Seguidamente se mezcla aproximadamente 92% de aceite lubricante con aproximadamente 8% en peso de estearato de litio. La mezcla es calentada hasta aproximadamente 232ºC con constante agitación. La grasa resultante fué enfriada, mientras se agitaba, hasta aproximadamente 120ºC, y seguidamente fué enfriada de nuevo lentamente hasta la temperatura ambiente.

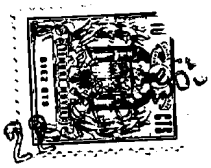
Se ensayó la estabilidad de la grasa de acuerdo con el método ASTM D-942, en cuyo métodose coloca una muestra de la grasa en una bomba y se mantiene a una temperatura de 120ºC. Se carga oxigeno en la bomba y se toma el tiempo requerido para una caida de presión de 1/3 atmosferas como el "periodo de inducción". Una muestra de la grasa sin aditivo alcanzó el periodo de inducción en 8 horas aproximadamente. Por otro lado, una muestra de la grasa que contenia 0,3% en peso del aditivo del presente invento no alcanzó el periodo de inducción en más de 100 horas.

Ejemplo 18: Los productos de reacción del presente invento poseen tambien propiedades insecticidas con buena actividad terapéutica interna. Se pueden emplear contra varios tipos de ácaros

e insectos tales, como por ejemplo, Corausius Larvae, Cotoneaster Aphidoc, áfido de las manzanas, áfido de la habichuela negra, áfido Aster, áfido del melocotón verde, áfido del crisantemo, áfido del guisante, etc. Los productos de reacción o mezclas de éstos pueden ser utilizados para el control de diversas larvas, ácaros, huevos de ácaros e insectos tales como escarabajos del trigo, escarabajos de la judia mejicana o fríjol, antreno negro, chinche del vencetósigo, cucarachas germanas, gusanos del ejercito del sur, polilla de la harina, piojo de los cerdos, araña roja del limón, araña roja de invernadero, diversos mosquitos, mosquitos de la fiebre amarilla, mosquito de malaria, moscas, etc.

Como ejemplo, se preparó una composición insecticida disolviendo 1 g. del producto de reacción del ejemplo 1 en 2 cm^3 de benceno, y emulsificando la solución resultante con 100 cm^3 de agua. La emulsión resultante fué pulverizada dentro de una caja que contenia moscas, dando como resultado un atontamiento de mas del 98%.

Ejemplo 19: El ejemplo 1 describe la utilización de una sal de fosfato de amida-amina preparada a partir del anhidrido y la amina. El ejemplo 5 describe una sal de fosfato de la mono-sal de ácido y amina, y el ejemplo 6 describe un fosfato preparado a partir de la sal doble de ácido y amina. En otra realización, la sal de fosfato es preparada a partir de una amida-amina que, a su vez, es preparada a partir del anhidrido y de una poliamina que contiene aminas primarias y/o secundarias. Cuando se mezclan el anhidrido y la amina a la temperatura ambiente, teniendo lugar la reacción isotermica resultante, se supone que se rompe la estructura del anhidrido y un hidrogeno de la amina se une al oxigeno para formar un grupo carboxilo y el nitrogeno de la amina se une al otro átomo de carbono, dando asi como resultado una amida. Correspondientemen-



te, cuando se hace reaccionar anhidrido "HET", anhidrido "A" o anhidrido "B", a la temperatura ambiente, con una alcohileno-poliamina, una N-alcohil-alcohileno poliamina o una N, N'-dialcohil-alcohileno-poliamina, se forma una amida-amina. Se sobreentiende que se forma tambien probablemente una mezcla de productos que incluyen sales internas, etc. Como ejemplo especifico, se mezcló anhidrido "A" a la temperatura ambiente con N, N'-di-sec-octil- etileno diamina y se agitó intimamente la mezcla. En este ejemplo, la mezcla no fué sometida a reflujo, que, cuando se utiliza una amina primaria, daria como resultado la imida-amina hasta ahora descrita. Seguidamente el producto de reacción del ácido y la amina fué mezclado con una proporción equivalente de ortofosfatos ácidos mixtos de mono- y di-tridecilo para formar la sal de fosfato.

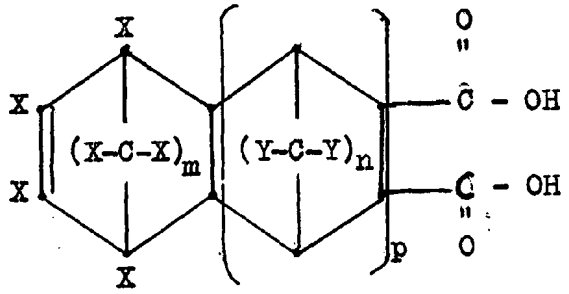
Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 12 de Diciembre de 1963, bajo el número 330.008, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

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

1º.- Procedimiento para producir un producto de reacción ácido-amina-fosfato, que comprende hacer reaccionar a) un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 1) un ácido polihalopolihidropolicíclicodicarboxílico que tiene la estructura general:

307019 70



en la que X es seleccionado de halógeno, hidrógeno y radicales alcohilos que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, siendo halógeno al menos dos X, y es seleccionado de halógeno, hidrógeno y radicales alcohilo que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, m es un número entero de 1 a 4, n y p varian de 0 a 4, y 2) un anhidrido de un ácido que tienen dicha estructura general, con b) una poliamina y c) un fosfato seleccionado del grupo que consta de fosfatos de alcohilo y tiofosfatos de alcohilo, y separar el producto de reacción resultante.

2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que 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-naftalenodicarboxílico, ácido 5,6,7,8,9,9-hexacloro-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidro-1,4,5,8-dimetano-2,3-naftalenodicarboxílico, ácido 1,4,5,6,7,7-hexaclorodiciclo-(2.2.1)-5-hepteno-2,3-dicarboxilico, y los correspondientes anhídridos, es hecho reaccionar con la poliamina y el fosfato de alcohilo.

3º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, en el que dicha poliamina es una poliamina de alcohileno.

4º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, en el que dicha poliamina es una N-alcohilado-diaminoalcano que contiene desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 25 átomos de carbono en el grupo alcohilo.

5º.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones

1 a 4, en el que dicho fosfato de alcohilo es una mezcla de fosfatos de monoalcohilo y de dialcohilo que contienen desde aproximadamente 6 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono en los grupos alcohilo.

6º.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho tiofosfato de alcohilo es una mezcla de ditiofosfatos de monoalcohilo y de dialcohilo que contienen desde aproximadamente 6 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono en los grupos alcohilo.

7º.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho fosfato de alcohilo es un fosfato de alcohilfenol oxialcohilenatado.

8º.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho fosfato de alcohilo es un ditiofosfato de alcohilfenol oxialcohilenatado.

9º.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el ácido o anhídrido es hecho reaccionar primeramente con la poliamina y el producto resultante es hecho reaccionar después con el fosfato.

10º.- Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el ácido o anhídrido es hecho reaccionar con la poliamina en presencia de un disolvente.

11º.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el ácido o anhídrido y la poliamina son puestos en contacto en una proporción en la que sustancialmente una proporción de un mol de ácido o anhídrido se hace reaccionar con una proporción de un mol de poliamina.

12º.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el ácido y la poliamina son puestos en contacto en una proporción en la cual una proporción de un mol sus-

tancialmente de ácido se hace reaccionar con proporciones de dos moles de poliamina.

13º.- Procedimiento según las reivindicaciones 11 ó 12 en el que el ácido o el anhídrido es hecho reaccionar con la poliamina a una temperatura por debajo de 70ºC a la cual es evitada la liberación de agua desde el producto.

14º.- Procedimiento según las reivindicaciones 11 ó 12 en el que el ácido o el anhídrido es hecho reaccionar con la poliamina a una temperatura dentro del margen de 80º a 250ºC, en el cual es liberada agua desde el producto de reacción.

15º.- Procedimiento para estabilizar un substrato orgánico contra deterioro en almacenaje o uso que comprende añadir a él una concentración estabilizadora de un producto de reacción ácido-amina-fosfato preparado por el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.

16º.- Procedimiento según la reivindicación 15, en el que el substrato orgánico es un lubricante.

17º.- Procedimiento para producir un producto de reacción ácido-amina-fosfato.

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

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

Madrid, 22 FEB. 1965

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder

307019

70

AVS.