

3129011

1 SEP. 1965

P.- 29.208

A 82422  
Bl.U.S.368.703/413.654  
ICB (AMS)



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 13 de Mayo de 1.965, con el núm. 312.901

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ROHM & HAAS COMPANY, entidad norteamericana,  
establecida en 222 West Washington Square, Filadelfia,  
Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

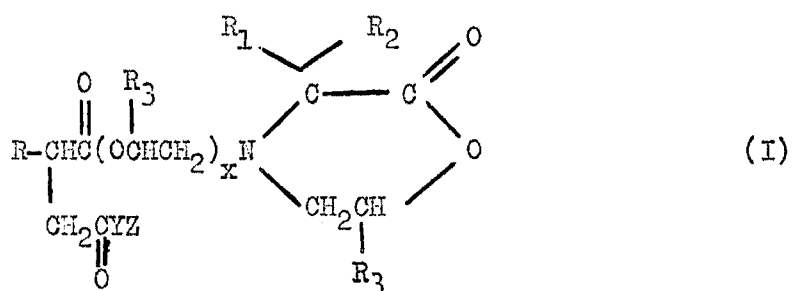
"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN ESTER DE MORFOLINONA"

5 La presente invención se refiere a nuevos ésteres de N-alcohimorfolinona con anhídridos alquenilsuccínicos. También se refiere a composiciones de aceite lubricante y combustibles que contienen estos ésteres de N-alcohimorfolinona con anhídridos alquenilsuccínicos. Se refiere además a un método para preparar estos ésteres de N-alcohimorfolinona con anhídridos alquenilsuccínicos.

Los compuestos de la presente invención se pueden representar por las siguientes fórmulas:

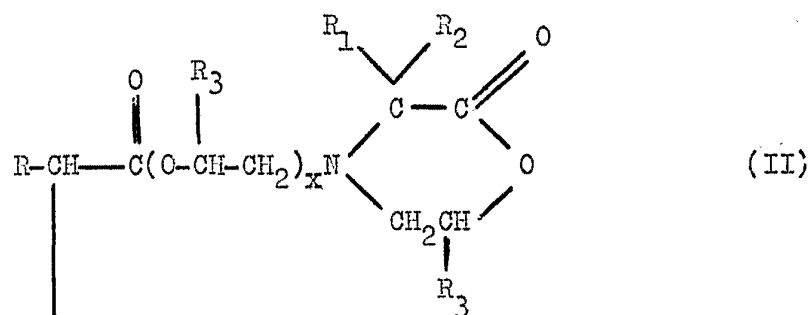


5

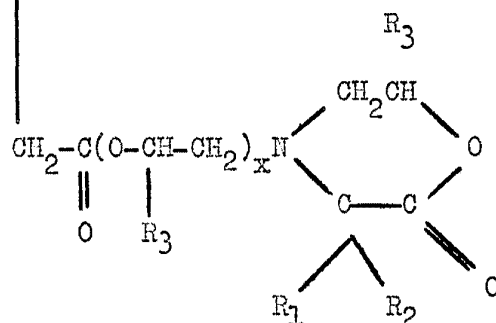


y

10



15



20

25

$R_1$  representa hidrógeno, o alcoholo de 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente hidrógeno o alcoholo de 1 a 4 átomos de carbono.

$R_2$  representa hidrógeno, alcoholo de 1 a 8 átomos de carbono, o fenilo, preferiblemente hidrógeno o fenilo o alcoholo de 1 a 4 átomos de carbono.

30

$R_1$  y  $R_2$ , conjuntamente, e incluyendo el átomo de carbono al que están unidos, representan un anillo sa-



turado de 5 a 7 átomos de carbono y, opcionalmente, contienen sustituyentes alcoholilo de 1 a 4 átomos de carbono.

$R_3$  representa hidrógeno o metilo.

Y representa oxígeno, o el grupo  $NR_4$ .

5  $R_4$  representa hidrógeno; alcoholilo, incluyendo cicloalcoholilo, de 1 a 24 átomos de carbono; fenilo; alcoholilfenilo en el que el sustituyente alcoholílico contiene un total de 1 a 8 átomos de carbono; naftilo; y fenilalcoholilo en el que el alcoholilo contiene de 1 a 8 átomos de  
10 carbono. Preferiblemente, hidrógeno, alcoholilo o fenilo.

Z representa hidrógeno; alcoholilo de 1 a 24 átomos de carbono; fenilo; alcoholilfenilo en el que el sustituyente alcoholílico contiene un total de 1 a 8 átomos de carbono; naftilo; y fenilalcoholilo en el que el alcoholilo  
15 contiene de 1 a 8 átomos de carbono. Preferiblemente, es hidrógeno, alcoholilo y fenilalcoholilo. Además, las realizaciones alcoholílicas pueden contener grupos tio, hidroxilo, o amino terciario en cualquier posición posible.

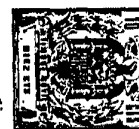
El símbolo  $x$  representa un número comprendido  
20 entre 1 y 7, preferiblemente entre 1 y 4.

R representa un radical alqueno que contiene aproximadamente de 30 a 200 átomos de carbono, lo que significa que tendrá un peso molecular comprendido entre aproximadamente 400 y aproximadamente 3000, preferiblemente  
25 de aproximadamente 600 a aproximadamente 2500.

Típicamente,  $R_1$  representa hidrógeno, metilo, etilo, butilo y octilo.

Típicamente,  $R_2$  representa hidrógeno, metilo, propilo, butilo, hexilo, octilo y fenilo.

30 Conjuntamente,  $R_1$  y  $R_2$  representan típicamente



ciclopentilo, ciclohexilo y metilciclohexilo.

Típicamente,  $R_4$  representa hidrógeno, metilo, etilo, butilo, ciclopentilo, ciclohexilo, octilo, dodecilo, octadecilo, tetracosilo, fenilo, toliilo, butilfenilo, xililo, dibutilfenilo, naftilo, bencilo, fenilbutilo, y fenilhexilo.

Típicamente, Z representa hidrógeno, metilo, etilo, butilo, ciclopentilo, ciclohexilo, octilo, dodecilo, octadecilo, tetracosilo, fenilo, toliilo, butilfenilo, xililo, dibutilfenilo, naftilo, bencilo, fenilbutilo, fenilhexilo, hidroxietilo, hidroxipropilo, hidroxibutilo, dimetilaminoetilo, dietilaminoetilo, dietilaminobutilo, dipropilaminohexilo, etiltioetilo y butiltioetilo.

El grupo R se deriva polimerizando una olefina que contenga de 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 5 átomos de carbono, por polimerización de adición a partir de olefinas sustancialmente puras. Estas olefinas pueden ser tanto gaseosas como líquidas bajo condiciones normales, y se obtienen frecuentemente en el craqueo de petróleo y otros hidrocarburos. Se dispone fácilmente de fracciones que contienen hidrocarburos de cadena abierta olefínicamente insaturados, en un amplio intervalo de pesos moleculares, derivados de olefinas de 2 a 12 átomos de carbono. Las olefinas preferidas son aquellas de 2 a 5 átomos de carbono, con énfasis particular en las realizaciones de olefinas que contienen 4 átomos de carbono. Desde luego, se prefiere emplear olefinas relativamente puras, de las que se haya eliminado el azufre, compuestos cíclicos y otras impurezas.

Se pueden usar mezclas de diversas olefinas,



1962

desde el etileno al dodeceno, o realizaciones individuales, como se desee. Se pueden emplear ventajosamente las mezclas de olefinas específicas, desde etileno a penteno. Las mezclas de los diversos butenos son particularmente  
5 ventajosas para los presentes fines. Los butenos más corrientemente usados comprenden miembros tanto de cadena rectilínea como ramificada. También es posible, y frecuentemente conveniente, emplear un isómero determinado, tal como isobutileno, pero para los fines de la presente invención no es esencial la separación o aislamiento de isó-  
10 meros determinados. Así, las mezclas de que dispone fácilmente la industria química son especialmente útiles para los fines de la presente invención. Los polímeros olefínicos empleados como materiales de partida varían desde líquidos bastante fluidos a líquidos bastante viscosos, a  
15 temperaturas normales.

Los polímeros olefínicos típicos son aquellos preparados del etileno, propileno, isobuteno, 1-buteno, 2-buteno, 1-penteno, 2-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 2-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno y 2-dodeceno.  
20

Aunque el grupo R se ha presentado estructuralmente como unido a un átomo de carbono específico, respecto a la fórmula (I), las personas versadas en la materia entenderán que el grupo R puede estar situado en el otro  
25 átomo de carbono en alfa respecto al otro grupo carbonilo. El grupo R entra en la molécula en cuestión por reacción que implica el uso de anhídrido maleico y, por tanto, se podría unir a cualquiera de los átomos en alfa respecto al grupo carboxilo. La presente invención abarca completamente este aspecto.  
30

312901





la (I) no se desprende agua.

El reaccionante de fórmula (III) o (IV) se emplea preferiblemente en cantidades que corresponden al producto deseado, ya sea el monoéster de fórmula (I) o el diéster de fórmula (II).

Con el fin de producir un compuesto correspondiente a la fórmula (I) y que sea distinto de aquel en el que X es oxígeno y Z es hidrógeno, se hace reaccionar, de forma usual, el éster de monomorfolinona de fórmula (I) con un compuesto que tenga la fórmula:

ZYH

(IV)

Si se desea, en muchos casos se puede preferir invertir el orden de reacción, y hacer reaccionar primero el anhídrido olefinosuccínico con un compuesto (IV), seguido por reacción con un compuesto (III). Como lo entenderán las personas versadas en la materia, en algunos casos se pueden obtener mezclas de productos. Estas mezclas son útiles para los presentes fines, y se abarcan en el alcance de la presente invención. Al término de la reacción, el xileno u otro disolvente adecuado se elimina, preferiblemente por separación, y el producto está ya dispuesto para su adición a un aceite lubricante o combustible.

Entre las realizaciones típicas del reaccionante (III) se incluyen la N-(2-hidroxietyl)-2-morfolinona, N-(2-hidroxietyl)-6-metil-2-morfolinona, N-(2-hidroxietyl)-3,3-dimetil-2-morfolinona, N-(2-hidroxietyl)-3-metil-3-etyl-2-morfolinona, N-(2-hidroxietyl)-3-octil-2-morfolinona, N-(2-hidroxietyl)-3-fenil-2-morfolinona, N-(2-hidroxietyl)-3-fenil-3-metil-2-morfolinona, N-(2-hidroxietyl)-



-3,3-pentametilén-2-morfolinona, y N-(2-hidroxipropil)-3-fenil-3,6-dimetil-2-morfolinona.

Entre las realizaciones típicas del reaccionante (IV) se incluyen el amoníaco, metilamina, etilamina, 5 octilamina, octadecilamina, dimetilamina, dietilamina, dibutilamina, didodecilamina, anilina, naftilamina, fenilbutilamina, dietilaminoetanol, dibutilaminohexanol, etiltioetanol, butiltioetanol, octiltiooctanol, óxido de etileno, 10 óxido de propileno, óxido de butileno, metanol, etanol, butanol, ciclohexanol, octanol, dodecanol, tetradecanol y octadecanol.

Los compuestos de la presente invención son útiles como dispersantes en aceites lubricantes y sistemas combustibles. Se pueden usar entre aproximadamente 0,005 15 y 15% en peso, basado en el aceite o composición combustible, y se pueden incorporar en los mismos según técnicas normales. En los combustibles, el intervalo es de 0,005 a 5%, preferiblemente de 0,01 a 2% en peso, basado en la 20 composición combustible. En los lubricantes, el intervalo es de 0,1 a 15%, preferiblemente de 0,1 a 10% en peso, basado en la composición lubricante. Los compuestos de la presente invención, al evaluarlos según varios ensayos conocidos, muestran una actividad extraordinaria como dispersantes. Son particularmente valiosos aquellos correspondientes a la fórmula (II). 25

Se tiene presente que, bajo ciertas condiciones de trabajo, se acumularán cantidades variables de agua entre templada y caliente que, en su momento, hidrolizan en grado variable la parte de morfolinona de la molécula. Esto no interfiere con las valiosas propiedades antes des- 30



critas. A continuación se describen algunos de los ensayos empleados:

5     Ensayo API de servicio MS secuencia V.- En este ensayo se evalúan las características de dispersión de lodos que posee un lubricante, bajo condiciones de funcionamiento a baja y media temperatura. Se hace funcionar un motor Lincoln-Mercury de 8 cilindros, de 6100 cc de cilindrada, bajo las condiciones descritas en la Publicación Técnica Especial ASTM nº 315, publicada por la Sociedad Americana de Ensayos y Materiales (American Society for Testing and  
10     Materials), Race Street 1916, Philadelphia 3, Pa.

Al cabo de 192 horas de funcionamiento se desmonta el motor, y se le da una clasificación según los depósitos de lodo. Las 8 zonas en las que se estudian los lodos (calificación CRC 10 significa limpio), son el conjunto de balancines, tapa de balancines, tapa de empujadores, filtro de aceite, cárter de aceite, puente de válvulas, cámara de empujadores y tapa del engranaje de la distribución.  
15

20     Ensayo API de servicio MS secuencia V-A.- En este ensayo se evalúan las características de dispersión de lodos que posee un lubricante bajo condiciones de funcionamiento a baja y media temperatura. Un motor de ensayo de aceite, de un solo cilindro, se hace funcionar bajo las condiciones  
25     descritas en la Publicación Técnica Especial ASTM nº 315, publicada por la Sociedad Americana de Ensayos y Materiales (American Society for Testing and Materials), Race Street 1916, Philadelphia 3, Pa.

Se puede dar una clasificación al motor en  
30     cualquier momento durante el transcurso del ensayo. Las

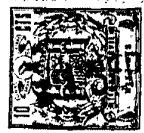


7 zonas en las que se estudian los lodos (la calificación CRC 10 significa limpio) son el conjunto de balancines, tapa de balancines, puente de válvulas, tapa del engranaje de distribución, tapa de empujadores, cámara de empujadores y cárter de aceite.

5 Ensayo Coker en panel.- Este ensayo se describe en el registro del 5º Congreso Mundial del Petróleo (1959), en un artículo de R.M. Jolie: "Ensayo de selección en laboratorio para aceites lubricantes, detergentes y dispersantes  
10 ("Laboratory Screening Test for Lubricating Oil, Detergents and Dispersants"). Una muestra de un compuesto a ensayar se disuelve en un aceite neutro, Mid-Continent, extraído con disolvente, de 170 SUS (segundos Saybolt Universal), que contiene 1% de un dialcilditiofosfato de cinc  
15 térmicamente inestable. La mezcla se sitúa en un colector calentado, y se lanza contra un papel calentado, mantenido a 299°C, durante 2 horas. Se determina el aumento de peso del panel, y se compara con un aceite sin el compuesto a ensayar.

20 Ensayo Sundstrand con bomba.- En este ensayo, para aceites combustibles destilados, 1 litro de un aceite combustible que contiene 4 g de lodo sintético se trata con el aditivo. El aceite se hace circular durante 1 hora por una  
25 bomba de quemador de aceite Sundstrand, que contiene un filtro de 149 micras de abertura. Se recoge y se pesa el residuo de lodo. (Nelson, Osterhaut y Schwindeman, Ind. Eng. Chem., 48, 1892, 1956).

30 Como será claramente entendido en el ramo, los combustibles de que se habla son combustibles destilados que hierven a una temperatura de 24 a 399°C, entre los



191

que se incluyen las gasolinas, junto con combustibles Diesel y de aviones a reacción, y aceites para hornos. Los presentes compuestos son particularmente útiles en los combustibles que hierven a una temperatura de hasta

5 aproximadamente  $316^{\circ}\text{C}$ , es decir, las gasolinas y combustibles normales para aviones de reacción.

Las composiciones lubricantes de la presente invención pueden estar basadas en aceites minerales o en lubricantes sintéticos. Los aceites minerales pueden variar en un intervalo amplio de viscosidades, tal como de 1 a 25 centistokes a  $98,9^{\circ}\text{C}$ . Estos aceites pueden ser de naturaleza nafténica o parafínica, o pueden ser mezclas diversas. Pueden ser destilados o mezclas de aceites neutros y lubricantes de alta viscosidad. Si se desea, los lubricantes pueden ser consistentes o gelificados, y usarse como grasas. Los aceites pueden variar desde aceites para husos o aceites hidráulicos hasta aceites para motores de pistón de aviación. Entre ellos se incluyen los aceites para motores de combustión por chispa o de ignición por compresión, que varían entre los grados identificados como S.A. E. 5 y S.A.E. 50. También se incluyen otros tipos de lubricantes, tales como los flúidos de transmisión hidráulica y automática.

10

15

20

Entre los lubricantes sintéticos se incluyen los ésteres, tales como adipatos, azelatos o sebacatos de dioctilo, dinonilo o isodecilo, los poliéteres y las silicinas. Cuando se prevé un uso como flúidos hidráulicos, se incluyen los ésteres fosfato como base.

25

En las presentes composiciones se puede usarse también como base un flúido de transmisión, flúido hidráulico

30



lico, aceite o grasa de engranajes.

En las composiciones de la presente invención se pueden usar uno o más aditivos adicionales, tales como antioxidantes, agentes antiespumantes, agentes antioxidantes, agentes contra el desgaste, detergentes para servicio pesado, agentes para disminuir el punto de vertido, mejoradores del índice de viscosidad, u otros tipos de aditivos. Por ejemplo, se pueden emplear uno o más de los ditiofosfatos, tales como los dialcohilditiofosfatos de cinc, bario o níquel; aceites sulfurados, tales como aceite de ballena sulfurado y terpenos sulfurados; fenoles; sulfuros; alcoholarilsulfonatos; petróleosulfonatos, ya sean normales o de reserva alcalina, tales como los petróleosulfonatos de calcio, bario o estroncio; polímeros y copolímeros de acrilatos, metacrilatos, itaconatos o fumaratos de alcoholilo, o carboxilatos vinílicos, y mezclas de los mismos; copolímeros de ésteres acrílicos y compuestos polares de monovinilideno, tales como N-vinil-2-pirrolidina, vinilpiridinas, acrilatos o metacrilatos de aminoalcoholilo, o ésteres acrílicos del polietilenglicol; polibutenos; condensados de alcoholifenol y óxido de alcoholeno; anhídridos alqueniilsuccínicos; diversas siliconas; y fosfatos de alcoholilo o arilo, tal como fosfatos de tricresilo. También se pueden usar el 4,4'-metilenbis-2,6-di-terc-butilfenol, trialcoholifenoles, tris(dimetilaminometil)-fenol, fenotiazina, naftilaminas, N'-sec-butil-N,N-dimetil-p-feniléndiamina, alcoholifenatos alcalinotérreos, salicilatos alcalinotérreos, fenilestearato cálcico, alcoholaminas, especialmente las alcoholaminas C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>, aminas cíclicas, alcohol- y arilimidazolinas, y anhídridos alque-



nilsuccínicos que han reaccionado con aminas y luego con compuestos de boro tales como óxido de boro, haluros de boro y ésteres de boro.

5 Se puede preparar un lubricante para turbopropul-  
sión mezclando los copolímeros de la presente invención  
con sebacato de di-2-etilhexilo y una mezcla de poliésteres  
formada condensando 2-etil-1,3-hexanodiol y ácido se-  
bácico en los poliésteres con 2-etilhexanol, habiendo una  
10 media de aproximadamente 3 unidades de glicol por molécula.  
Esta composición puede contener también antioxidantes,  
estabilizadores, y otros aditivos útiles.

Los compuestos, composiciones y método de la  
presente invención se comprenderán de forma más completa  
por los siguientes ejemplos, que se presentan a título de  
15 ilustración y no de limitación. En todos ellos se usan  
partes en peso.

#### Ejemplo 1

20 En un recipiente de reacción provisto de agita-  
dor, termómetro, condensador de reflujo con circulación  
de agua caliente, y baño calentado eléctricamente, se car-  
gan 2890 partes de polibuteno de peso molecular igual a  
1345, y 338 partes de anhídrido maleico. Estos materiales  
se agitan a 230°C durante 20 horas, seguido por separación  
25 a 230°C, bajo un vacío de 2 mm Hg, durante 2 horas, para  
eliminar el anhídrido maleico sin reaccionar. Este mate-  
rial se diluye con xileno hasta obtener una solución al  
90%, y se filtra; se analiza el material transparente, ám-  
bar oscuro, que es polianhídrido butenilsuccínico, y se  
30 halla que contiene 0,669 milimoles de anhídrido succínico



por gramo de material.

El monoéster del polianhidrido butenilsuccínico y N-(2-hidroxietil)-2-morfolinona se prepara mezclando 400 partes de polianhidrido butenilsuccínico, al que se ha desprovisto de xileno por agitación y calentamiento a 170°C bajo aproximadamente 5 mm Hg, con 38,8 partes de N-(2-hidroxietil)-2-morfolinona, en un recipiente de reacción provisto de agitador, termómetro y camisa de calentamiento. La N-(2-hidroxietil)-2-morfolinona muestra las siguientes constantes: punto de ebullición, 165°C a 0,5 mm Hg;  $n_D^{26} = 1,4912$ ; y  $d^{24} = 1,227$ . Estos materiales se agitan con calentamiento, a 155°C, durante 6,5 horas, después de lo cual el producto de reacción se somete a separación a de 150 a 160°C, bajo presión reducida de 1 mm Hg durante 1 hora. El producto final es muy viscoso a temperatura ambiente, y tiene aspecto transparente, de color ámbar oscuro. Una muestra analítica sometida a 110°C bajo vacío (5 mm Hg) durante 2 horas, muestra un contenido de no volátiles igual a 99,6%.

El producto de reacción es soluble en aceite mineral de 150 SUS, mientras que la N-(2-hidroxietil)-2-morfolinona reaccionante no lo es.

Se mezclan 1,6 partes del producto anterior con 1 parte de un dialcilditiofosfato de cinc comercial, en 97,4 partes de aceite neutro Mid-Continent, extraído con disolvente, de 170 SUS. La viscosidad de esta mezcla es de 5,86 centistokes 98,9°C, y de 39,0 centistokes a 37,8°C, con un índice de viscosidad igual a 101. Este lubricante se somete a evaluación en el ensayo en motor, secuencia V-A. La clasificación total de lodos al cabo de 100 horas



es de 68,2 (70,0 = limpio). Un ensayo con aceite sin aditivo da una clasificación de 48,1 al cabo de 100 horas.

5 En el ensauo Coker en panel, una mezcla que contiene 1% del anterior producto de la presente invención da un depósito de 37 mg. El mismo aceite, sin ningún aditivo, da un depósito de 322 mg.

10 En el ensayo Sundstrand en bomba, con 0,01 partes del anterior producto de la presente invención en 100 ml de aceite, el peso del lodo es de 23 mg, mientras que el aceite sin aditivo da 210 mg.

Se prepara un producto similar empleando N-(2-hidroxi-propil)-6-metil-2-morfolinona.

#### Ejemplo 2

15 Se prepara el diéster de polianhidrido butenilsuccínico y N-(2-hidroxietil)-2-morfolinona, cargando los siguientes materiales en un reactor provisto de separador de agua: 187 partes de polianhidrido butenilsuccínico, preparado como se describe en el Ejemplo 1; 45,3 partes de N-(2-  
20 hidroxietil)-2-morfolinona; y 80 partes de xileno.

Esta carga se agita y calienta a de 155 a 175°C, durante 10 horas, con separación de agua, como resultado de la esterificación total. Después se somete esta tanda a separación, a de 230 a 250°C bajo una presión de 1 mm  
25 Hg, durante 2 horas, para eliminar cualquier materia volátil. El producto final es muy viscoso. Tiene color ámbar oscuro, y es transparente. El análisis de este producto indica 99,4% de materia no volátil.

30 Se mezclan 1,4 partes del anterior producto con 1 parte de un dialcohilditiofosfato de cinc comercial, en



97,6 partes de un aceite neutro, Mid-Continent, extraído con disolvente, de 170 SUS. La viscosidad de esta mezcla es de 5,76 centistokes (cs) a 98,9°C, y de 37,7 cs a 37,8 °C, con un índice de viscosidad igual a 102. Este lubricante se somete a evaluación el ensayo en motor, secuencia V-A. La clasificación total de lodos al cabo de 100 horas es de 68,9 (70,0 = limpio). Un ensayo con el aceite sin el aditivo da una clasificación de 48,1 al cabo de 100 horas.

5

En el ensayo Coker en panel, una mezcla del producto anterior al 1% da un depósito que pesa 53 mg. El mismo aceite sin el aditivo de la presente invención da un depósito que pesa 322 mg.

10

En el ensayo Sundstrand en bomba, con 0,01 partes en 100 ml de aceite, el peso del lodo es de 33 mg, mientras que el aceite sin el aditivo de la presente invención da 210 mg.

15

De forma análoga, se prepara un producto de la presente invención a partir de N-(2-hidroxietil)-3,3-dimetil-2-morfolinona.

20

### Ejemplo 3

Se prepara polianhidrido butenilsuccínico dejando reaccionar polibuteno con anhídrido maleico, a 230°C, para dar un producto sometido a separación cuyo análisis es de 0,506 milimoles de anhídrido succínico por gramo de material de reacción.

25

En un reactor equipado para la esterificación, es decir, eliminación de agua a medida que se forma el éster, se cargan: 1100 partes de este polianhidrido butenilsuccínico; 201,4 partes de N-(2-hidroxietil)-2-morfolino-

30



na, lo que representa un exceso del 25%; y 390 partes de xileno. Estos materiales se agitan y calientan a de 175 a 180°C durante 7 horas. Al cabo de este tiempo se ha hecho constante el agua formada en la reacción y recogida en un colector Dean Stark. Después se filtra el producto de reacción, seguido por separación a de 215 a 240°C, bajo presión de 0,6 mm Hg, durante 1 2/3 horas. El producto final es muy viscoso. Tiene aspecto ámbar oscuro y es transparente. El análisis de la materia no volátil da un 98,9%.

5  
10  
15  
20  
Se mezclan 1,6 partes del producto anterior con 1 parte de un dialcohidritiofosfato de cinc comercial, en 97,4 partes de un aceite neutro, Mid-Continent, extraído con disolvente, de 170 SUS. La viscosidad de esta mezcla es de 5,77 cs a 98,9°C y de 38,2 cs a 37,8°C, con un índice de viscosidad igual a 101. Después se evalúa este lubricante en el ensayo en motor, secuencia V. La clasificación total de lodos al cabo de 192 horas es de 56,7 (80,0 = limpio). Una experiencia de ensayo con el aceite de referencia, sin ningún dispersante, da una clasificación de 32,1.

En el ensayo Coker en panel, una mezcla que contiene 1% del producto anterior da un depósito que pesa 40 mg. El mismo aceite sin los aditivos anteriormente usados da un depósito de 322 mg.

25  
En el ensayo Sundstrand en bomba, con 0,01 partes en 100 ml de aceite, el peso del lodo es de 124 mg, mientras que el aceite sin aditivo da 210 mg.

30  
Análogamente, se prepara un compuesto de la presente invención empleando N-(2-hidroxietil)-3-metil-3-etil-2-morfolinona.

312901



#### Ejemplo 4

En un recipiente de reacción se cargan 1526 partes de polibuteno (peso molecular, 959) y 250 partes de anhídrido maleico. Se dejan reaccionar estos materiales a 230°C, durante un tiempo suficiente para que, al separar a 230°C bajo presión reducida de 1 mm Hg, durante 2,5 horas, para eliminar el anhídrido maleico sin reaccionar y la materia volátil, se forme un producto cuyo análisis sea 0,840 milimoles de anhídrido succínico por gramo de material. Se añade el xileno suficiente para diluir este material hasta una concentración del 90%.

El diéster de este polianhídrido butenilsuccínico y N-(2-hidroxietil)-2-morfolinona se prepara cargando los siguientes materiales en un reactor provisto de un separador de agua: 450 partes del anterior polianhídrido butenilsuccínico; 130,6 partes de N-(2-hidroxietil)-2-morfolinona; y 116,0 partes de xileno.

La carga se agita y calienta a de 170 a 185°C durante 18 horas, separando el 100% de la cantidad teórica de agua, lo que indica la total esterificación. Después se somete la tanda a separación, a de 230 a 250°C, bajo presión de 1 mm Hg, durante 2 horas, para eliminar la materia volátil. El producto final tiene una viscosidad de 2370 cs a 98,9°C. Tiene aspecto ámbar oscuro, y es transparente.

En el ensayo Coker en panel, una mezcla que contiene 1% del anterior producto da un depósito que pesa 46 mg. El mismo aceite sin el aditivo da un depósito que pesa 322 g.

Se mezclan 1,3 partes del producto con 1 parte



de un dialcohilditiofosfato de cinc comercial, en 97,7 partes de un aceite neutro, Mid-Continent, extraído con disolvente, del continente medio, de 170 SUS. La viscosidad de esta mezcla es de 5,76 cs a 98,9°C, y de 37,7 cs a 37,8°C, con un índice de viscosidad de 102. Esta composición de aceite lubricante se somete a evaluación en el ensayo en motor, secuencia V-A. La clasificación total de lodos al cabo de 100 horas es de 69,1 (70,0 = limpio). La clasificación en un ensayo sin los diésteres aditivos es de 48,1, al cabo de 100 horas.

En el ensayo Sundstrand en bomba, con 0,01 partes en 100 ml de aceite, el peso del lodo es de 60 mg, mientras que el aceite sin aditivos da 210 mg.

Análogamente, se prepara un compuesto de la presente invención usando N-(2-hidroxietyl)-3-octil-2-morfolinona.

Ejemplo 5

Se obtiene un polianhidrido butenilsuccínico dejando que un polipropeno clorado, de peso molecular número medio igual a aproximadamente 900, y un contenido en cloro del 3,9%, reaccione con anhídrido maleico a 220°C. El análisis del polianhidrido propenilsuccínico es de 0,91 milimoles de anhídrido por gramo de material.

A 450 partes de este polianhidrido propenilsuccínico se añaden 148,5 partes de N-(2-hidroxietyl)-2-morfolinona con 155 partes de xileno, y se calienta a 175°C durante 15 horas, para obtener el diéster.

Después de la preparación del diéster, se somete la tanda a separación, eliminando el xileno y exceso de



N-(2-hidroxietyl)-2-morfolinona.

El diéster muestra unas características excelentes de dispersión.

Se mezclan 2 partes del anterior producto con 1  
5 parte de un dialcohidritiofosfato de cinc comercial, en  
97 partes de un aceite neutro, Mid-Continent, extraído con  
disolvente, de 170 SUS. Después se somete este lubricante  
a evaluación en el ensayo en motor, secuencia V-A. La cla  
10 sificación total de lodos al cabo de 100 horas es de 67,7  
(70,0 = limpio). En un ensayo sin el aditivo de este ejem  
plo, la clasificación es de 48,1 al cabo de 100 horas.

De forma análoga, se prepara un producto de la  
presente invención a partir de polianhidrido pentenilsuc  
cínico y N-(2-hidroxietyl)-3-fenil-2-morfolinona.

15

#### Ejemplo 6

De forma análoga, el diéster de un anhidrido suc  
cínico sustituido, derivado de 75% de etileno y 25% de iso  
deceno (peso molecular número medio igual a 900), se ob  
20 tiene por reacción con N-(2-hidroxietyl)-2-morfolinona,  
bajo las condiciones que se muestran en el Ejemplo 5.

El producto es un dispersante eficaz. En el en  
sayo Sundstrand en bomba, con 0,01 g en 100 de aceite, el  
peso de lodo es de 68 mg, mientras que el aceite sin nin  
25 gún aditivo da 210 mg.

#### Ejemplo 7

Se prepara un copolímero de 95 partes de isobu  
tileno y 5 partes de estireno, y que tiene un peso molecu  
30 lar número medio igual a 960. En un recipiente de reacción

312461



se cargan 1530 partes de este copolímero y 250 partes de anhídrido maleico. Estos materiales se dejan reaccionar a 230°C, durante el tiempo suficiente para que, al separar a 230°C bajo presión reducida de 1 mm Hg, durante 2 horas, para eliminar el anhídrido maleico sin reaccionar y la materia volátil, se forme un producto cuyo análisis es de 0,85 milimoles de anhídrido succínico por gramo de material. Se añade el xileno suficiente para diluir este material hasta una concentración del 90%.

5  
10 El diéster de este anhídrido succínico sustituido y N-(2-hidroxietil)-3-metil-2-morfolinona se prepara cargando los siguientes materiales en un reactor provisto de un separador de agua: 450 partes del anhídrido succínico sustituido; 143,4 partes de N-(2-hidroxietil)-3-metil-2-morfolinona; y 116 partes de xileno.

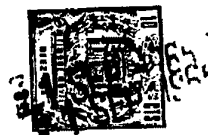
15 Después de agitar y calentar a 170°C durante 15 horas, para realizar la esterificación, la tanda se somete a separación a 200°C, bajo presión de 1 mm Hg, durante 2 horas, para la eliminación de la materia volátil. El producto final es viscoso y de color ámbar oscuro.

20 En el ensayo Coker en panel, una mezcla que contiene 1% de este producto da un depósito que pesa 50 mg. El mismo aceite sin ningún aditivo da un depósito que pesa 322 mg.

25 En el ensayo Sundstrand en bomba, con 0,01 g en 100 ml de aceite, el peso del lodo es de 65 mg, mientras que el aceite, sin ningún aditivo, da 210 mg.

#### Ejemplo 8

30 Se deja reaccionar con anhídrido maleico, de la



forma descrita en el ejemplo anterior, un copolímero, de peso molecular número medio igual a 900, derivado de 85 partes de isobutileno y 15 partes de gamma-dodeceno, de manera que se obtiene un anhídrido succínico. Por valoración con potasa alcohólica se halla que el análisis del producto es de 0,89 milimoles de anhídrido succínico por gramo de material.

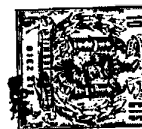
El monoéster de este anhídrido succínico y N-(2-hidroxi-2-metiletíl)-6-metil-2-morfolinona se prepara mezclando 500 partes del anhídrido alquenilsuccínico con 77 partes de N-(2-hidroxi-2-metiletíl)-6-metil-2-morfolinona. El monoéster se forma al calentar a 160°C durante 6 horas. El producto final se somete a separación a 180°C, bajo presión reducida de 1 mm Hg.

En el ensayo Coker en panel, una mezcla que contiene 1% del producto da un depósito que pesa 35 mg. El mismo aceite sin ningún aditivo da un depósito que pesa 322 mg.

#### Ejemplo 9

En un autoclave agitado y calentado se cargan 400 partes del polianhídrido butenilsuccínico, exento de disolventes, descrito en el Ejemplo 1. Después se calienta esta resina a 125°C, y se hace el vacío en el autoclave hasta 20 mm Hg. En esta solución agitada se introducen 4,5 partes de amoníaco seco, por destilación bajo presión autógena. La mezcla se calienta a 125°C durante 4 horas, y después se pone en comunicación con la atmósfera. El producto se diluye con 200 ml de xileno, y se transfiere a un reactor de esterificación provisto de un separador de

312901



5 agua. A este reactor se añaden 39 partes de N-(2-hidroxie  
til)-2-morfolinona, y la mezcla resultante se calienta a  
de 155 a 175°C, hasta que cesa la separación del azeotropo  
del agua. Después se somete la tanda a separación a 200°C,  
10 bajo 10 mm Hg, con una capa protectora de nitrógeno seco.  
Se obtiene un producto ámbar viscoso, que contiene 99,2%  
de sólidos. En el ensayo Coker en panel, una mezcla que  
contiene 1% del anterior producto da un depósito que pesa  
16 mg. El mismo aceite sin ningún aditivo da un depósito  
10 que pesa 322 mg.

En el ensayo Sundstrand en bomba, con 0,01 g en  
100 ml de aceite, el peso del lodo es de 20 mg, mientras  
que el aceite sin ningún aditivo da 210 mg.

#### 15 Ejemplo 10

Se añaden 25,2 partes de anilina a 400 partes  
del polianhidrido butenilsuccínico del Ejemplo 1, exento  
de disolvente. La mezcla agitada se calienta a 80°C duran  
te 12 horas. Se añaden al producto resultante 39 partes de  
20 N-(2-hidroxietil)-2-morfolinona, y el éster-amida se elabo  
ra como se describe en el Ejemplo 9. El producto viscoso  
marrón oscuro contiene 99,3% de sólidos.

En el ensayo Coker en panel, una mezcla que con  
tiene 1% del anterior producto da un depósito que pesa 32  
25 mg. El mismo aceite sin ningún aditivo da un depósito que  
pesa 322 mg.

En el ensayo Sundstrand en bomba, con 0,01 g en  
100 ml de aceite, el peso del lodo es de 15 mg, mientras  
que el aceite sin ningún aditivo da 210 mg.

312901



### Ejemplo 11

A 435 partes del monoéster, exento de disolvente, de polianhídrido butenilsuccínico y N-(2-hidroxietil)-2-morfolinona, descrito en el Ejemplo 1, se añaden 100 partes de alcohol 2-etilhexílico y 50 partes de xileno. La mezcla se calienta y agita a de 155 a 175°C, hasta que cesa la separación de agua. Después se somete la tanda a separación a 250°C, bajo 1 mm Hg, durante 4 horas, para eliminar el material volátil. Se obtiene un producto viscoso color ámbar que contiene 99,5% de materia no volátil.

En el ensayo Coker en panel, una mezcla que contiene 1% del anterior producto da un depósito que pesa 18 mg. El mismo aceite sin ningún aditivo da un depósito que pesa 322 mg.

En el ensayo Sundstrand en bomba, con 0,01 g en 100 ml de aceite, el peso del lodo es de 28 mg, mientras que el aceite sin ningún aditivo da 210 mg.

### Ejemplo 12

En un autoclave con agitación se calientan a 120°C 200 partes del monoéster ácido descrito en el Ejemplo 1. Se hace el vacío en el autoclave, y se deja que entren por destilación en el autoclave 5,4 partes de óxido de etileno. Después de 6 horas a 120°C se enfría el autoclave, y se pone en comunicación con la atmósfera. Se obtiene un producto ámbar viscoso, que comprende 99% de material no volátil.

En el ensayo Coker en panel, una mezcla que contiene 1% del anterior producto da un depósito que pesa 23 mg. El mismo aceite sin ningún aditivo da un depósito que



pesa 322 mg.

En el ensayo Sundstrand en bomba, con 0,01 g en 100 ml de aceite, el peso de lodo es de 30 mg, mientras que el aceite sin ningún aditivo da 210 mg.

5

### Ejemplo 13

10 A 435 partes del monoéster ácido exento de disolvente, descrito en el Ejemplo 1, se añaden 100 partes de xileno y 50 partes de N,N-dietilaminoetanol. La mezcla se calienta y agita a de 155 a 175°C, hasta que la eliminación de agua es total. La tanda, sometida a separación a 250°C, bajo 1 mm Hg, da un producto ámbar viscoso que contiene 99,2% de materia no volátil.

15 En el ensayo Coker en panel, una mezcla que contiene 1% del producto anterior da un depósito que pesa 8 mg. El mismo aceite sin ningún aditivo da un depósito que pesa 322 mg.

20 En el ensayo Sundstrand en bomba, con 0,01 g en 100 ml de aceite, el peso de lodo es de 12 mg, mientras que el aceite sin ningún aditivo da 210 mg.

25 Se mezclan 1,2 partes del producto anterior con 1 parte de un dioctilditiofosfato de cinc comercial y 5,0% de un copolímero al 25%, que comprende 50% de metacrilato de butilo y 50% de metacrilato de estearilo, en 75% de 100 SUS, en 93,8 partes de un aceite neutro, Mid-Continent, extraído con disolvente, de 170 SUS. La viscosidad de esta mezcla es de 11,12 cs a 98,9°C y de 58,9 cs a 37,8°C, con un índice de viscosidad de 150. Esta composición de aceite lubricante se evalúa en el ensayo en motor, secuencia V-A. La clasificación total de lo-

30

312901



dos al cabo de 100 horas es de 68,9 (70,0 = limpio). Un ensayo sin el producto da una clasificación de 48,1, al cabo de 100 horas.

#### Ejemplo 14

5

Se sigue el método del Ejemplo 13, usando 28,6 partes de etiltioetanol en vez del N,N-dietilaminoetanol. Esta tanda se somete a separación a 175°C, bajo 10 mm Hg, con una capa protectora de nitrógeno. El producto es un  
10 líquido viscoso muy oscuro, que contiene 99,3% de sólidos.

En el ensayo Coker en panel, una mezcla que contiene 1% del producto anterior da un depósito que pesa 18 mg. El mismo aceite sin ningún aditivo da un depósito que pesa 322 mg.

15

En el ensayo Sundstrand en bomba, con 0,01 g en 100 ml de aceite, el peso de lodo es de 25 mg, mientras que el aceite sin ningún aditivo da 210 mg.

#### Ejemplo 15

20

Siguiendo el método del Ejemplo 1, se prepara un éster ácido de 2-(2-hidroxietil)etil-2-morfolinona, punto de ebullición de 167 a 170°C (0,3 mm), y polianhidrido butenilsuccínico. El producto contiene 99,1% de sólidos.

25

En el ensayo Coker en panel, una mezcla que contiene 1% del producto anterior da un depósito que pesa 14 mg. El mismo aceite sin ningún aditivo da un depósito que pesa 322 mg.

30

En el ensayo Sundstrand en bomba, con 0,01 g en 100 ml de aceite, el peso del lodo es de 32 mg, mientras



que el aceite sin ningún aditivo da 210 mg.

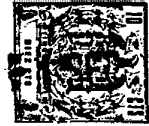
### Ejemplo 16

5 Se prepara la amida semiácida de polianhidrido  
butenilsuccínico y terc-butilamina, mezclando 409,9 par-  
tes de polianhidrido butenilsuccínico (contenido en anhi-  
drido igual a 0,502 milimoles por gramo de material, pre-  
parado dejando reaccionar con anhídrido maleico, a 230°C,  
un polibuteno de peso molecular igual a 1345) con 15,05  
10 partes de terc-butilamina y 65 partes de benceno, durante  
6 1/4 horas, a de 60 a 70°C. Después se somete a separa-  
ción el producto de reacción, durante 1,5 horas a 140°C  
y 1 mm Hg, para eliminar el benceno y terc-butilamina sin  
reaccionar. El producto es transparente y de aspecto ám-  
15 bar oscuro, y tiene un contenido en nitrógeno (Kjeldahl)  
del 0,655% (el nitrógeno teórico para una reacción del  
100% es de 0,68%).

El derivado de N-(2-hidroxietil)-2-morfolinona  
se prepara añadiendo al anterior producto de reacción  
20 29,8 partes de N-(2-hidroxietil)-2-morfolinona y 115 par-  
tes de xileno. Esta carga se calienta durante 10 horas a  
170°C, para realizar la esterificación. El xileno y mate-  
ria volátil se eliminan por separación bajo presión redu-  
cida. El derivado éster-amida de este polianhidrido bute-  
25 nilsuccínico muestra excelentes propiedades como disper-  
sante.

En el ensayo Coker en panel, una mezcla que con-  
tiene 1% del producto anterior da un depósito que pesa 25  
mg. El mismo aceite sin ningún aditivo da un depósito que  
30 pesa 322 mg.

312901



Se mezclan 1,5 partes del producto con 1 parte de un dioctilditiofosfato de cinc comercial, y con 6,5% de un copolímero al 30%, que comprende 30% de metacrilato de laurilo, 15% de metacrilato de hexilo, 25% de metacrilato de butilo y 30% de metacrilato de estearilo, en 70% de aceite de 150 SUS en 91 partes de un aceite neutro, Mid-Continent, extraído con disolvente, del continente me  
5 dio, de 170 SUS. La viscosidad de esta mezcla es de 11,00 cs a 98,9°C y de 63,1 cs a 37,8°C, con un índice de viscosidad de 144. Esta composición de aceite lubricante se  
10 evalúa en el ensayo en motor, secuencia V-A. La clasificación total de lodos al cabo de 100 horas es de 69,1 (70,0 = limpio). La clasificación en un ensayo sin el producto es de 48,1 al cabo de 100 horas.

15

#### Ejemplo 17

Se mezclan 2 partes del producto del Ejemplo 3 con 0,7 partes de 4,4'-metilénbis-(2,6-di-terc-butilfenol), 1,0 partes de fosfato de tricresilo, y 0,30 partes de  
20 aceite de ballena sulfurado (10% S) en 96 partes de un aceite neutro, Mid-Continent, extraído con disolvente, de 170 SUS. La viscosidad de esta mezcla es de 5,81 cs a 98,9°C y de 38,32 cs a 37,8°C, con un índice de viscosidad de 102. Después se evalúa este lubricante en el ensayo en motor, secuencia V. La clasificación total de lodos  
25 al cabo de 192 horas es de 73,2 (80,0 = limpio). Una experiencia de ensayo del aceite de referencia, sin ningún dispersante, da una clasificación de 32,1.

30 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 19 de Mayo



de 1.964, bajo el número 368.703 y 24 de Noviembre de 1.964, número 413.654, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

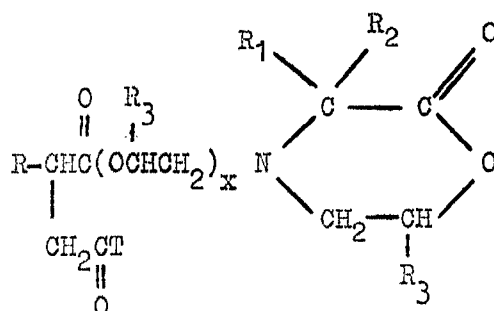
5

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:

1.- Procedimiento para preparar un éster de morfolinona, de fórmula:

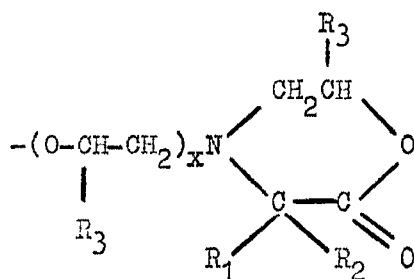
15



20

donde T se escoge de la clase que consta de -YZ, y

25

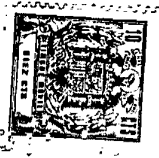


30

R representa un radical alquénilo que contiene aproximada



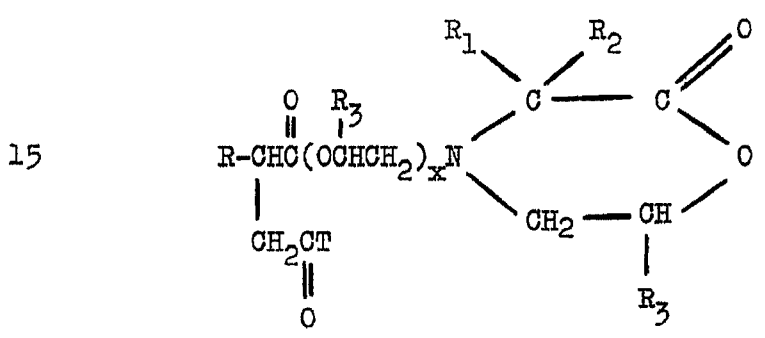
mente de 30 a 200 átomos de carbono,  $R_1$ , individualmente, se selecciona de la clase que consta de hidrógeno y alcohol de 1 a 8 átomos de carbono,  $R_2$ , individualmente, se selecciona de la clase que consta de hidrógeno, fenilo, y alcohol de 1 a 8 átomos de carbono,  $R_1$  y  $R_2$ , conjuntamente, e incluyendo el átomo de carbono al que están unidos, representan un anillo saturado de 5 a 7 átomos de carbono, conteniendo opcionalmente sustituyentes alcohol de 1 a 4 átomos de carbono,  $R_3$  selecciona de la clase que consta de hidrógeno y metilo, Y se selecciona de la clase que consta de oxígeno y el grupo  $NR_4$ ,  $R_4$  se selecciona de la clase que consta de hidrógeno; alcohol de 1 a 24 átomos de carbono; fenilo; alcoholfenilo en el que la sustitución alcohólica contiene un total de 1 a 8 átomos de carbono; naftilo; y fenilalcohol en el que el alcohol contiene de 1 a 8 átomos de carbono, Z se selecciona de la clase que consta de hidrógeno; alcohol de 1 a 24 átomos de carbono, conteniendo opcionalmente un grupo seleccionado de la clase que consta de tio-, hidroxio- y terc-amino; fenilo; alcoholfenilo en el que la sustitución alcohólica contiene un total de 1 a 8 átomos de carbono; naftilo; y fenilalcohol en el que el alcohol contiene de 1 a 8 átomos de carbono, y  $x$  representa un número comprendido entre 1 y 7; caracterizado dicho procedimiento por el hecho de que una poliolefina correspondiente a R se hace reaccionar con un exceso de anhídrido maleico, a una temperatura elevada, para formar un anhídrido olefinosuccínico que después se hace reaccionar con N-(2-hidroxietil)-2-morfolinona, a una temperatura comprendida entre 30 y 250°C, haciéndose reaccionar dicho anhídrido succínico, antes o



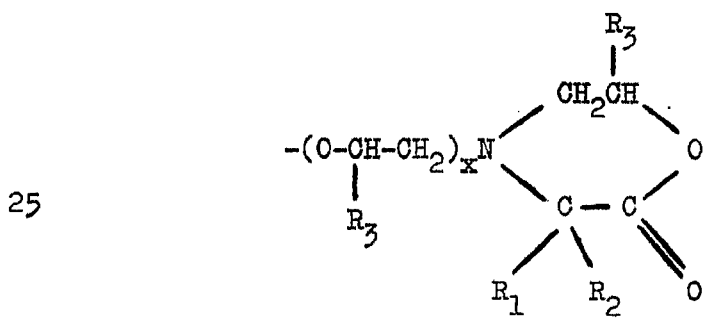
después de la reacción con la morfolinona, si fuera necesario, con un compuesto de fórmula ZYH distinto de aquellos en los que Z es hidrógeno e Y es oxígeno.

2.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado por el hecho de que la reacción entre el anhídrido y la morfolinona se efectúa a una temperatura de 130 a 250°C, y se elimina agua para formar el diéster.

3.- Método para preparar una composición hidrocarbonada, combinando un éster de morfolinona con un hidrocarburo, caracterizado por el hecho de que se combina con el hidrocarburo un éster de fórmula:



20 donde T se escoge de la clase que consta de -YZ, y



30 R representa un radical alquenilo que contiene aproximadamente de 30 a 200 átomos de carbono, R<sub>1</sub>, individualmente,



se selecciona de la clase que consta de hidrógeno y alcohol de 1 a 8 átomos de carbono,  $R_2$ , individualmente, se selecciona de la clase que consta de hidrógeno, fenilo y alcohol de 1 a 8 átomos de carbono,  $R_1$  y  $R_2$ , conjuntamente, e incluyendo el átomo de carbono al que están unidos, representan un anillo saturado de 5 a 7 átomos de carbono, conteniendo opcionalmente sustituyentes alcohol de 1 a 4 átomos de carbono,  $R_3$  se selecciona de la clase que consta de hidrógeno y metilo, Y se selecciona de la clase que consta de oxígeno y el grupo  $NR_4$ ,  $R_4$  se selecciona de la clase que consta de hidrógeno; alcohol de 1 a 24 átomos de carbono; fenilo; alcoholfenilo en el que la sustitución alcohólica contiene un total de 1 a 8 átomos de carbono; naftilo; y fenilalcohol en el que el alcohol contiene de 1 a 8 átomos de carbono, Z se selecciona de la clase que consta de hidrógeno; alcohol de 1 a 24 átomos de carbono, conteniendo opcionalmente un grupo seleccionado de la clase que consta de tio-, hidroxil- y tere-amino; fenilo; alcoholfenilo en el que la sustitución alcohólica contiene un total de 1 a 3 átomos de carbono; naftilo; y fenilalcohol en el que el alcohol contiene de 1 a 8 átomos de carbono; y  $x$  representa un número comprendido entre 1 a 7.

4.- Procedimiento para preparar un ester de morfolinona.

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

312001



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

Madrid,

P. A. = 1 SEP. 1965

Alberto ~~de la~~ ~~Junta~~  
Por Poder.

312901

312901

G.D.S.

- 33 -

*M. O.*