



325802

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,  
sus territorios y plazas de soberanía,  
a favor de:

SUN OIL COMPANY

entidad norteamericana, domiciliada en  
1608 Walnut Street, Filadelfia, U.S.A.,  
relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA RESISTENCIA  
A LA OXIDACION DE LOS FLUIDOS HIDRAULICOS"

=====

Inventor: William Henry Reiland, Jr.



325802

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a flúidos hidráulicos y más particularmente a aceites hidráulicos que tienen características de resistencia a la oxidación mejoradas. - - - - -

5. La "estabilidad a la oxidación" es una de las propiedades más importantes de los aceites hidráulicos. La expresión "estabilidad a la oxidación", tal como se aplica a los aceites hidráulicos, significa que el aceite no se hace inoperante en un sistema hidráulico después de un período de tiempo razonable, incluso aunque ocurran ciertas variaciones en las propiedades del aceite como resultado de la oxidación. - - -

10. Casi inmediatamente después de iniciar la utilización de un aceite, se empiezan a formar resinas y otros productos de oxidación; la velocidad de formación puede ser extremadamente baja o extremadamente alta, según el aceite y las condiciones de operación. Ciertas resinas que se forman son solubles en el aceite. Esta formación provoca un oscurecimiento de color (que no constituye inherentemente una propiedad indeseable) y un aumento de la viscosidad del aceite.
15. Cuando las resinas entran en contacto con superficies muy calientes, algunos tipos presentan una cierta tendencia a convertirse en compuestos insolubles que pueden depositarse sobre la superficie caliente o circular como sólidos suspendi-

325802



dos en el aceite. En la forma de recubrimientos oscuros duros, tales productos son llamados barnices o lacas; otras formas, que frecuentemente se depositan en alguna zona baja de un sistema hidráulico, se llaman lodos. Frecuentemente, 5. estos lodos, junto con pequeños fragmentos de metal y otros tipos de suciedad, forman mezclas más perjudiciales que pueden llamarse "superlodos". - - - - -

Desde luego, no puede tolerarse un alto régimen de oxidación en un sistema hidráulico debido a que los productos 10. de oxidación obstruyen los pequeños orificios, tienden a agrotar las partes ajustadas y destruyen todo el equilibrio del sistema. Además, dado que los productos de oxidación son ácidos, pueden atacar las partes metélicas y destruir así las superficies maquinadas con exactitud. - - - - -

15. El problema de la estabilidad a la oxidación de los aceites hidráulicos ha sido reconocido ampliamente en la técnica anterior. Se ha realizado un gran número de intentos para vencer este problema. Dado que la estabilidad a la oxidación de los aceites hidráulicos es de tan gran importancia, 20. se han desarrollado numerosos métodos de evaluación de la misma. El método más ampliamente utilizado y aceptado para ensayar la resistencia a la oxidación de los aceites hidráulicos es la norma ASTM D-943. Aunque no se ha ideado ningún ensayo que demuestre positivamente si un aceite hidráulico 25. resistirá o no la oxidación en un grado aceptable, se ha demostrado que si un aceite se comporta ineficazmente en el ASTM D-943, lo hará probablemente por debajo de lo que se considera satisfactorio bajo condiciones de funcionamiento

325802



rigurosas. - - - - -

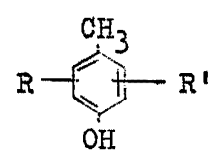
Según la norma ASTM D-943, se añaden 60 ml de agua a 300 ml del aceite a ensayar. La mezcla se mantiene a aproximadamente 205°F en presencia de un catalizador de cobre-hierro mientras se burbujea oxígeno a través de la mezcla aceite-agua, con un régimen constante. Periódicamente, se determina la cantidad de la oxidación por medio de ensayo del número de neutralización. El ensayo se considera acabado cuando el número de neutralización del aceite tiene un valor de 2.0. El tiempo, en horas, necesario para alcanzar este valor se toma como medida de la resistencia relativa del aceite a la oxidación. En general, las composiciones de aceites hidráulicos de la técnica anterior fallan, en el ensayo D-943, entre las 1.000 y las 2.000 horas. - - - - -

5.  
10.

15. Se ha hallado ahora una composición que cuando se somete al ensayo D-943 tiene un valor característico de 2-4 veces el número de horas de las composiciones de aceites hidráulicos de la técnica anterior aceptables hasta ahora. - -

20. La nueva composición de esta invención comprende una cantidad principal de un aceite mineral, y cantidades menores de:

(a) un fenol impedido ("hindered") que tiene la fórmula general



25.

325802



en la cual R y R' son radicales alquilo que contienen desde 1 a 8 átomos de carbono,

(b) un anhídrido succínico alquilado soluble en aceite que tiene la fórmula general



en la cual R es un radical alquilo que contiene desde 6 a 20 átomos de carbono, y

10. (c) un material elegido del grupo compuesto de una amina secundaria aromática, un terpeno sulfurado y un polisulfuro de 1,3,4-tiadiazol. - - - - -

15. El componente de aceite mineral que forma la proporción principal de la composición de esta invención es cualquier aceite mineral refinado y es preferentemente un aceite parafínico refinado solvente. Tales aceites se preparan por medio de una gran variedad de procesos. Por ejemplo, un aceite particularmente preferido que puede utilizarse en esta invención se obtiene sometiendo primero un aceite crudo parafínico a destilación bajo presiones atmosféricas. Se obtiene así un "resíduo claro" que es una fracción que no destila bajo las condiciones utilizadas sin descomposición indebida.

20. El resíduo claro se somete luego a destilación al vapor, usualmente bajo vacío. Bajo estas condiciones destilan las fracciones de "gas-oil" y de lubricante ceroso, dejando un

25. resíduo que se denomina convencionalmente "resíduo espeso" o "pesado de refinado al vapor" también conocido como "pesa

325802



do de cilindro". Las fracciones de destilado y residuo se extraen luego por solvente, con furfural y un sistema ácido a contracorriente de propano-ácido cresílico, respectivamente. Los refinados separados tienen típicamente las propiedades físicas que se indican en la Tabla I. - - - - -

TABLA I

ASTM D-1160	<u>Refinado al furfural</u>	<u>Refinado al propano-ácido cresílico</u>
Inic.	584°F	713°F
10. 10	712	801
50	770	919
95	854	---
Final	854	1030
Densidad A.P.I.	33.8	29.8
Visc. a 100°, SUS	109	---
15. Visc. a 210°, SUS	40	69
Fus., °F	+85	+100
Color, ASTM D-1500	0.5	5.5

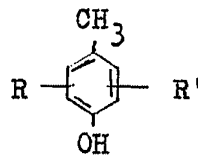
Después de la extracción con solvente, los refinados independientes se combinan y se desceran con un solvente apropiado tal como la metil etil cetona por métodos que son bien conocidos en la técnica. El producto descerado es conocido clásicamente como un "aceite prensado total". El aceite prensado total se somete luego a destilación fraccionaria al vacío. Se recuperan tres fracciones destiladas independientes y un material de residuo. El residuo se conoce generalmente como "pesado brillante". Las propiedades típicas del aceite prensado total y de las fracciones destiladas se indican en la Tabla II. - - - - -

325802 325802



ASTM D-1160	Aceite prensado	Fracción 1	Fracción 2	Fracción 3	Pesado brillante
Inic.	601°F.	654°F.	755°F.	773°F.	910°F.
10	728	699	789	867	993
50	842	743	842	957	---
95	---	807	910	1024	---
Final	1030	827	923	1030	1030
Densidad A.P.I.	29.5	31.9	30.4	29.3	26.4
Visc. a 100°, SUS	380	112	210	515	2775
Visc. a 210°, SUS	54.8	40.2	46.7	63.1	155
Fus., °F.	0	0	0	0	0
Color, ASTM D-1500	---	L 1.0	L 1.5	L 2.0	L 6.5

Los fenoles impedidos se utilizan en la nueva composición de esta invención en una cantidad del intervalo desde 0.1 a 2.0 y preferentemente desde 0.2 a 1.0 por ciento en peso. Como se ha indicado anteriormente estos compuestos tienen la fórmula general siguiente



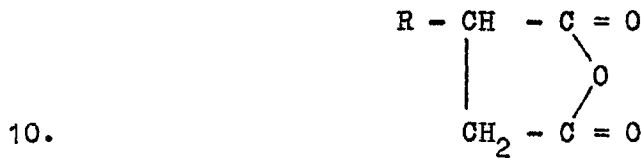
en la cual R y R' son radicales alquilo que contienen desde 1 a 8 átomos de carbono. Se prefiere que por lo menos uno de los radicales alquilo sea de configuración ramificada. Los ejemplos de fenoles substituídos apropiados que pueden utilizarse en esta invención comprenden 2,4,6-trimetilfenol; 2,6-diterciaributil-4-metilfenol; 2,6-dineopentil-4-metilfenol; 2-etil-4-metil-6-t-butilfenol; 2-isopropil-4-metil-6-

325802



-neopentilfenol, etc. El fenol impedido preferido para ser utilizado en esta invención es el 2,6-diterciari-butil-4-metilfenol. - - - - -

5. Los anhídridos succínicos alquilados solubles en aceite utilizados en esta invención están presentes en una cantidad del intervalo desde 0.001 a 0.5 y preferentemente desde 0.005 a 0.05 por ciento en peso. Como se ha indicado anteriormente, estos compuestos tienen la fórmula general



en la cual R es un radical alquilo que contiene desde 8 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos de anhídridos succínicos alquilados apropiados que pueden utilizarse en esta invención comprenden los anhídridos octil succínicos isoméricos, 15. anhídridos nonil succínicos, anhídridos decil succínicos, anhídridos dodecil succínicos, anhídridos pentadecil succínicos, etc. Los anhídridos alquil succínicos preferidos para utilizar en esta invención son aquéllos en los cuales el radical alquilo contiene por lo menos 12 átomos de carbono. -

20. Los restantes componentes de las nuevas composiciones de esta invención se eligen del grupo compuesto de una amina secundaria aromática, un terpeno sulfurado y un polisulfuro de 1,3,4-tiadiazol. Este componente está presente en una cantidad del intervalo desde 0.001 a 2.0 y preferentemente 25. desde 0.005 a 0.2 por ciento en peso. - - - - -

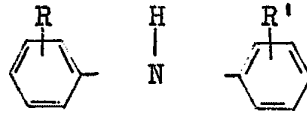
Las aminas secundarias aromáticas que pueden utilizarse

325802

E ABR. 1960



en esta invención tienen la fórmula general



5. en la cual R y R' se eligen del grupo compuesto de hidrógeno y un radical alquilo que contiene desde 1 a 20 átomos de carbono. Son ejemplos de aminas apropiadas que pueden utilizarse en esta invención la difenilamina; etilfenilamina, N-fenil-; t-butilfenil-amina, N-fenil-; di(hexilfenil)amina; hexil-fenilamina, N-t-butilfenil-; di(octilfenil)amina; dodecilfenilamina, N-octilfenil-; etc. Las aminas preferidas para utilizar en esta invención son las di(octilfenil)-aminas isoméricas. - - - - -

15. Los terpenos sulfurados son bien conocidos. Los que pueden utilizarse en esta invención son solubles en aceite y pueden prepararse por medio de cualquiera de los métodos aceptados de sulfuración de hidrocarburos no saturados. Entre los procesos de sulfuración que pueden emplearse convenientemente está el de tratar el terpeno con azufre y sulfuro de hidrógeno en presencia de agua o vapor de agua a temperaturas dentro del intervalo desde aproximadamente 250°F a 450°F y a presiones desde aproximadamente 1.500 libras por pulgada cuadrada durante un período de 1 a 10 horas. - - - - -

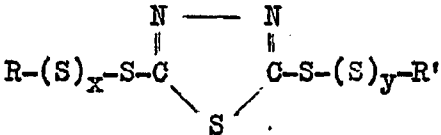
25. El terpeno sulfurado puede también prepararse tratando el terpeno deseado con cloruro de azufre, tal como S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> o SCl<sub>2</sub>, a una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente 60°F hasta aproximadamente 250°F. Cuando el terpeno se sulfura con cloruro de azufre, el cloro presente en el ma

325802



5. terial sulfurado pueda eliminarse tratando el material sulfurado en un reactor a una temperatura de aproximadamente 300°F hasta aproximadamente 400°F con amoníaco u otros alcalíes acuosos o alcohólicos, sulfuros y polisulfuros de metal álcali, tal como sulfuro de sodio, u otras bases. Los terpenos sulfurados más apropiados para la utilización en la presente invención son aquéllos que tienen un contenido de azufre desde aproximadamente 5 % hasta aproximadamente 45 %. Entre los compuestos particulares hallados apropiados para los fines de la invención están los derivados sulfurados, solubles en aceite de terpinoleno; alfa, beta y gamma terpineno; limoneno; dipenteno; alfa y beta felandreno; silvestreno; carvestreno; menteno; carvomenteno; y los isómeros de los mismos. - - - - -

10. 15. Los polisulfuros de 1,3,4-tiadiazol útiles en esta invención tienen la fórmula general



20. en la cual R y R' son radicales hidrocarburo iguales o diferentes, x y y son números de 0 hasta aproximadamente 8, la suma de x y de y es por lo menos 1, y preferentemente de 2 hasta aproximadamente 16. Los radicales R y R' pueden ser radicales alifáticos o aromáticos, incluyendo los radicales alquilo, aralquilo, arilo y alquilarilo. Los radicales acíclicos pueden contener desde 2 hasta aproximadamente 30 átomos de carbono, y preferentemente desde aproximadamente 4 hasta aproximadamente 16 átomos de carbono. Son ejemplos de radicales hidrocarburo apropiados el etilo, propilo, butilo,

25.

325802



hexilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, tridecilo, hexadecilo, octadecilo, ciclohexilo, fenilo, tolilo, bencilo, estirilo, naftilo, etc. - - - - -

5. Los derivados polisulfuro pueden prepararse convenientemente por diversos métodos. Por ejemplo, pueden prepararse por reacción de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol con un cloruro de sulfenilo apropiado, o haciendo reaccionar el dimercaptano con cloro y haciendo reaccionar el cloruro disulfenilo resultante,



con un mercaptano primario o terciario. Pueden obtenerse derivados bis-trisulfuro haciendo reaccionar el dimercaptano con un mercaptano y un cloruro de azufre en relaciones molares desde 1:2:2 a 1:2:4, a una temperatura de aproximadamente 50-100°C. Pueden prepararse polisulfuros superiores haciendo reaccionar los di- o trisulfuros de tiadiazol con azufre a temperaturas de aproximadamente 200-400°F. Otro método de preparar los polisulfuros implica el hacer reaccionar 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol con un mercaptano y azufre en la relación molar desde 1:1:1 hasta 1:4:16 a temperaturas desde aproximadamente 75°C hasta aproximadamente 150°C.

15.

20.

Para ilustrar mejor la presente invención se preparó cierto número de composiciones diferentes utilizando los ingredientes indicados anteriormente y se ensayaron según la ASTM D-943. En las tablas siguientes todas las partes se in

25.

325802



dican en peso. El aceite de base era una mezcla de dos fracciones que tenían las propiedades de las fracciones 1 y 2 indicadas en la Tabla II, en una relación de 45:55 respectivamente. - - - - -

TABLA III

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>
Aceite	100	99.5	99.7	99.95	99.95	99.95
2,6-di-t-butyl-4-metilfenol	---	0.5	---	---	---	---
anhídrido succínico de hexadecilo	---	---	0.03	---	---	---
di(octilfenil)amina	---	---	---	0.05	---	---
dipenteno sulfurado	---	---	---	---	0.05	---
2,5-dioctilditiotiadiazol	---	---	---	---	---	0.05
horas D-943	< 200	< 1000	< 200	< 200	< 200	< 200

En la Tabla III se ilustra claramente que un aceite refinado solo o en combinación con cualquier otro de los componentes aditivos utilizados en esta invención es inaceptable como aceite hidráulico resistente a la oxidación. - - - - -

TABLA IV

	<u>G</u>	<u>H</u>	<u>J</u>	<u>K</u>	<u>L</u>	<u>M</u>	<u>N</u>
Aceite	99.1	99.35	99.4	99.85	99.65	99.6	99.65
2,5-di-t-butyl-4-metilfenol	0.6	0.6	0.5	0.1	---	---	---
anhídrido succínico de hexadecilo	0.03	---	---	---	0.03	0.03	0.03
di(octilfenil)amina	---	0.05	---	---	0.05	---	---
dipenteno sulfurado	---	---	0.1	---	---	0.1	---
2,5-dioctilditiotiadiazol	---	---	---	0.05	---	---	0.05
horas D-943	1575	1478	1700	654	< 1000	730	900

325802



En la Tabla IV se hace evidente que algunas de las composiciones podrían ser algo aceptables como aceites hidráulicos resistentes a la oxidación, pero se considera que la mayoría de las composiciones indicadas en ella han fallado el ensayo D-943. - - - - -

TABLA V

	<u>O</u>	<u>P</u>	<u>Q</u>	<u>R</u>	<u>S</u>	<u>T</u>	<u>U</u>	<u>V</u>
Aceite	98.7	99.05	98.94	98.9	98.6	98.65	98.6	98.65
2,6-di-t-butyl-4-metilfenol	0.5	0.6	0.75	0.75	1.0	1.0	1.0	1.0
anhídrido succínico de hexadecilo	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
di(octilfenil)amina	0.5	0.05	0.01	0.05	---	---	---	---
dipentado sulfurado	---	---	---	---	0.1	0.05	---	---
2,5-dioctilditiotiadiazol	---	---	---	---	---	---	0.1	0.05
horas D-943	3200	3950	3750	3200	4100	3700	4000	3700

Los datos indicados en la Tabla V demuestran claramente la acción sinérgica entre los componentes aditivos diferentes cuando se incorporan en aceites hidráulicos según la presente invención. - - - - -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

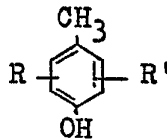
1.- Procedimiento para mejorar la resistencia a la oxi-

325802

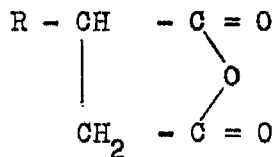


dación de los flúidos hidráulicos, y más particularmente de los aceites hidráulicos, caracterizado porque comprende las etapas de: (a) incorporar, a una proporción principal de un aceite mineral, proporciones menores de compuestos elegidos

- 5. entre los fenoles impedidos, los anhídridos succínicos alquilados solubles en aceite, y los materiales solubles en aceite, eligiéndose el fenol impedido entre los que tienen la fórmula general



- 10. en la cual R y R' son radicales alquilo que contienen de 1 a 8 átomos de carbono, eligiéndose el anhídrido succínico alquilado soluble en aceite entre los que tienen la fórmula general



- 15. en la cual R es un radical alquilo que contiene de 6 a 20 átomos de carbono, y eligiéndose el material soluble en aceite del grupo compuesto de aminas secundarias aromáticas, terpenos sulfurados y polisulfuros de 1,3,4-tiadiazol; y (b) obtener la dispersión de dichos compuestos en dicho aceite mineral, controlando convenientemente las condiciones del proceso. - - - - -
- 20.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende las etapas de: (a) incorporar, a una



325802

proporción principal de un aceite mineral, una proporción desde 0.1 a 2.0 por ciento en peso de un fenol impedido, desde 0.001 a 0.5 por ciento en peso de un anhídrido succínico alquilado y desde 0.001 a 2.0 por ciento en peso de una ami

5. na secundaria aromática; y (b) obtener la dispersión de dichos compuestos en dicho aceite mineral. - - - - -

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende las etapas de: (a) incorporar, a una proporción principal de un aceite mineral, una proporción desde 0.1 a 2.0 por ciento en peso de un fenol impedido, desde 0.001 a 0.5 por ciento en peso de un anhídrido succínico alquilado y desde 0.001 a 2.0 por ciento en peso de terpeno sulfurado; y (b) obtener la dispersión de dichos compuestos en dicho aceite mineral. - - - - -

10.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende las etapas de: (a) incorporar, a una proporción principal de un aceite mineral, una proporción desde 0.1 a 2.0 por ciento en peso de un fenol impedido, desde 0.001 a 0.5 por ciento en peso de un anhídrido succínico alquilado y desde 0.001 a 2.0 por ciento en peso de un poli

20. sulfuro de 1,3,4-tiadiazol; y (b) obtener la dispersión de dichos compuestos en dicho aceite mineral. - - - - -

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende las etapas de: (a) incorporar, a una proporción principal de un aceite mineral, una proporción desde 0.2 a 1.0 por ciento en peso de un fenol impedido, desde 0.005 a 0.05 por ciento en peso de un anhídrido succínico alquilado y desde 0.005 a 0.2 por ciento en peso de una ami

25.



325802

na secundaria aromática; y (b) obtener la dispersión de dichos compuestos en dicho aceite mineral. - - - - -

5. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende las etapas de: (a) incorporar, a una proporción principal de un aceite mineral, una proporción desde 0.2 a 1.0 por ciento en peso de un fenol impedido, desde 0.005 a 0.05 por ciento en peso de un anhídrido succínico alquilado y desde 0.005 a 0.2 por ciento en peso de un terpeno sulfurado; y (b) obtener la dispersión de dichos compuestos en dicho aceite mineral. - - - - -

10.

15. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende las etapas de: (a) incorporar, a una proporción principal de un aceite mineral, una proporción desde 0.2 a 1.0 por ciento en peso de un fenol impedido, desde 0.005 a 0.05 por ciento en peso de un anhídrido succínico alquilado y desde 0.005 a 0.2 por ciento en peso de un polisulfuro de 1,3,4-tiadiazol; y (b) obtener la dispersión de dichos compuestos en dicho aceite mineral. - - - - -

20. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende las etapas de: (a) incorporar, a una proporción principal de un aceite parafínico refinado por solvente, una proporción desde 0.2 a 1.0 por ciento en peso de 2,6-diterciaributil-4-metilfenol, desde 0.005 a 0.05 por ciento en peso de anhídrido succínico hexadecilo y desde

25. 0.005 a 0.2 por ciento en peso de 2,5-dioctilditiotiadiazol; y (b) obtener la dispersión de dichos compuestos en dicho aceite parafínico. - - - - -

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracteri-

325802



zado porque comprende las etapas de: (a) incorporar, a una proporción principal de un aceite parafínico refinado por solvente, una proporción desde 0.2 a 1.0 por ciento en peso de 2,6-diterciaributil-4-metilfenol, desde 0.005 a 0.05 por ciento en peso de anhídrido succínico de hexadecilo y desde 0.005 a 0.2 por ciento en peso de di(octilfenil)amina; y (b) obtener la dispersión de dichos compuestos en dicho aceite parafínico. - - - - -

10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende las etapas de: (a) incorporar, a una proporción principal de un aceite parafínico refinado por solvente, una proporción desde 0.2 a 1.0 por ciento en peso de 2,6-diterciaributil-4-metilfenol, desde 0.005 a 0.05 por ciento en peso de anhídrido succínico de hexadecilo y desde 0.005 a 0.2 por ciento en peso de dipenteno sulfurado; y (b) obtener la dispersión de dichos compuestos en dicho aceite parafínico. - - - - -

11.- "PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA OXIDACION DE LOS FLUIDOS HIDRAULICOS". - - - - -

20. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de diecisiete hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, - 6 ABR. 1966

P. A. M. CURELL SUÑOL

*Carloneu*

Empreses de Barcelona