

331-516



Nº 331.916

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: THE LUBRIZOL CORPORATION

RESIDENCIA: 29400 Lakeland Blvd.-CLEVELAND,

Ohio 44117 - EE.UU.

ENUNCIADO: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN FE-

NATO BASICO".

Prioridad: Patente estadounidense n.º 493.264 del 5-10-65.

R/G.



1966

1 Esta invención se refiere a un método nuevo para -
preparar composiciones que contiene metal solubles en acei-
te y a tales composiciones que contienen grandes cantidades
de metal. Más particularmente, esta invención se refiere a
5 un método mejorado para preparar tales composiciones que con-
tienen metal. Esta invención también se refiere a nuevas com-
posiciones químicas y a composiciones de aceite mineral que
contienen el mismo. Todavía más particularmente, se refiere
a una nueva clase de composiciones químicas que exhiben ca-
10 racterísticas mejoradas de dispersantes y detergentes.

El manejo intermitente, característico del trabajo
liviano y de las condiciones de operación intermitentes a
bajas temperaturas. Tiende a promover la contaminación de
los aceites lubricantes con combustible no quemado y resi-
15 nas de combustible, humedad, ceniza y sales de plomo. Para
combatir este tipo de contaminación de aceite, se añaden -
lubricantes a los aceites lubricantes en un esfuerzo para
mantener los contaminantes en suspensión como partículas -
finamente divididas. Al grado al que estos dispersantes -
20 son efectivos, se evita que los contaminantes se depositen
y produzcan excesivo barniz del pistón, pegajosidad en los
anillos y costra.

Servicio fuerte de máquinas pesadas, especialmente
máquinas del tipo diesel en donde prevalecen altas condicio-
25 nes de temperaturas, promueve la oxidación del aceite y la
formación de barniz en la máquina y depósitos de costra. -
Bajo estas condiciones, los aditivos dispersantes mantie-
nen las cenizas del combustible y las resinas en su pre- -
sión de manera que estos contaminantes solubles en acite -
30 no se depositen y causen excesivo barniz del pistón, pega-
josidad en los anillos y la formación de costra. Estos adi

23 DIC.



1 tivos dispersantes tienen, sin embargo, efecto limitado pa
ra combatir las condiciones de costra causadas por el ser-
vicio liviano o el servicio de manejo intermitente.

5 Sales metálicas altamente básicas y solubles en -
aceite, por ejemplo, sales metálicas de materiales acídi--
cos tales como ácidos sulfónicos de petróleo y ácido carbo
xílicos substituídos con hidrocarburo, los cuales contie--
nen un exceso estequiométrico de metal, son conocidos como
impartidores de características dispersantes a los aceites
10 lubricantes. Tales sales metálicas básicas pueden ser pre-
paradas mediante carbonatación, en presencia de un promo--
tor, de mezclas de un reactante ácido y un compuesto me-
tálico estequiométricamente en exceso. Promotores útiles -
incluyen compuestos fenólicos, glicoles, alcoholes, agua,
15 nitroalcanos y otros compuestos de hidrógeno activo. La -
carbonatación es efectiva tanto para clarificar la mezcla
de proceso y el producto resultante, y para aumentar la -
cantidad del compuesto metálico ordinariamente insoluble -
en aceite en solución y el producto.

20 Fenatos metálicos básicos solubles en aceite tam--
bién han sido preparados carbonatando mezclas de fenoles e
hidróxido de calcio en presencia de glicoles o ésteres de
glicol. La cantidad en exceso de metal que es incorporada
en estos fenatos básico metálicos no ha sido suficiente, -
25 sin embargo, para satisfacer la demanda por dispersantes -
básicos en el campo de la lubricación.

Es por lo tanto, un objeto de esta invención pro--
porcionar un procedimiento nuevo para preparar composicio-
nes de materia.

30 Es también un objeto de esta invención proporcio-



1 nar un procedimiento mejorado para preparar composiciones
de materia.

Es también un objeto de esta invención proporcio--
nar composiciones nuevas que son útiles como dispersantes.

5 Es también un objeto de esta invención proporcio--
nar composiciones nuevas que son útiles como aditivos para
aceites de hidrocarburos.

Es también un objeto de esta invención proporcio--
nar un procedimiento mejorado para preparar fenatos metáli-
cos básicos.

Es también un objeto de esta invención preparar -
composiciones nuevas que son útiles como dispersantes en -
composiciones lubricadoras.

Es todavía otro objeto de esta invención proporcio
nar composiciones lubricantes mejoradas.

Estos y otros objetos de esta invención son logra-
dos introduciendo una mejora en el procedimiento para pre-
parar fenatos metálicos básicos que comprende la carbonata
ción de una mezcla de reacción la cual incluye (uno) un -
compuesto fenólico, y (dos) una base de calcio o estroncio
la mejora que comprende llevar a cabo el procedimiento en
presencia de un catalítico seleccionado de la clase que -
consiste de ácidos carboxílicos que tienen hasta 100 áto-
mos de carbono y sales metálicas de los mismos en las cua
les el metal seleccionado de la clase que consiste de me-
tales alcalinos, metales alcalinotérreos, zinc y plomo.

Los productos obtenidos del procedimiento de la -
invención son útiles como dispersantes y detergentes en -
aceites de hidrocarburos, aceites combustibles y gasolina.
Estos productos incluyen sales metálicas de fenoles substi

23 DIC.



1 tuídos con hidrocarburo y mezclas de estos fenoles y com--
puestos succínicos substituídos con hidrocarburo. El térmi
no "sal metálica" incluye sales metálicas excesivas, es de
5 cir, sales que tienen un exceso estequiométrico de un me--
tal. El grado al cual esta sal se excede es expresado en -
términos de la "proporción metálica". La proporción metáli
ca se define como el valor obtenido dividiendo en número -
total de equivalentes metálicos en la sal metálica por los
equivalentes metálicos de la sal neutra. Por ejemplo una -
10 proporción metálica de 2 indica una sal que contiene el do
ble del metal que contiene la sal neutra.

 Como se ha mencionado anteriormente los fenatos me
tálicos básicos pueden ser obtenidos carbonatando una mez
cla de reacción que comprende un compuesto fenólico y una
15 base metálica tal como óxido metálico o hidróxido. La can
tidad de metal que es incorporada en el fenato metálico bá
sico puede ser aumentada mediante el uso de un promotor co
mo un alcohol o un fenol aunque estos promotores no han si
do efectivos para producir fenatos metálicos de gran basi
20 cidad con proporciones metálicas mayores de 2. En el proce
dimiento de esta invención, sin embargo, la cantidad de me
tal incorporada en las sales metálicas básicas aumentadas
mediante el uso de un catalítico que puede ser un ácido -
carboxílico o un carboxilato metálico. La presencia de un
25 ácido carboxílico o un carboxilato metálico en la mezcla -
de reacción no solamente mejora la cantidad de metal que -
es incorporada en el producto sino que también mejora la -
cantidad del producto que es obtenido en una reacción da--
da.

30 El procedimiento de esta invención es especialmen



1 te útil en la preparación de sales metálicas de compuestos
fenólicos. Los compuestos fenólicos, tal y como se usan en
la presente, incluyen fenoles y mezclas de por lo menos
0,5 equivalentes de dichos fenoles y compuestos succínicos
5 substituídos con hidrocarburo. El término "fenoles" inclu-
ye fenoles substituídos con hidrocarburos y sulfuros fenó-
licos substituídos con hidrocarburos. El substituyente hi-
drocarburo de los fenoles substituídos con hidrocarburo y
de los sulfuros fenólicos contiene por lo menos 6 átomos -
10 de carbono y puede contener hasta cerca de 7.000 átomos de
carbono alifático mientras que el substituyente hidrocarbu-
ro del compuesto succínico substituído con hidrocarburo -
puede contener desde cerca de 1 a 7.000 átomos de carbono
alifáticos aunque se prefieren por lo menos 6 átomos de -
15 carbono alifático en los substituyentes.

Ejemplos de tales substituyentes incluyen radica--
les alquilo tales como hexilo, ciclohexilo, heptilo, isooct-
tilo, octilo, decilo, tridecilo, hexadecilo, eicosilo y -
tricosilo; radicales que tienen un peso molecular que fluctúa
20 túa entre los límites de 85 a cerca de 100.000 y derivados
de la polimerización de 1-monoolefinas (olefinas termina--
les) tales como etileno, propeno, 1-buteno, isobuteno, 1-
hexeno, 1-octeno y 2-metil-1-hepteno; radicales que tienen
un peso molecular que fluctúa entre los límites de 85 a -
25 cerca de 100.000 y derivados de la polimerización de olefi-
nas medias (donde el enlace no está en la posición termi--
nal), tales como 2-buteno, 2-penteno, 3-penteno, y 4-octe-
no. Es preferido que el substituyente hidrocarburo sea un
radical derivado de una monoolefina, y más particularmen--
30 te, que la olefina sea propano, 1-buteno o isobuteno. Tam-



1 bién, es preferido que el sustituyente hidrocarburo tenga
un peso molecular que fluctúe entre los límites de 150 a
cerca de 1.750, o que contenga de cerca de 10 a cerca de
125 átomos de carbono alifáticos. En algunos casos, sin em
5 bargo, un radical de peso molecular mayor, por ejemplo, -
uno que tiene un peso molecular que fluctúa entre los lími
tes de 50.000 a cerca de 100000 es deseable debido a que se
ha encontrado que tales radicales pueden impartir propieda
des mejoradoras del índice de viscosidad a los productos -
10 de esta invención.

El sustituyente hidrocarburo y el núcleo arilo de
los fenoles pueden contener sustituyentes orgánicos o -
inorgánicos tales como hidroxilo, mercapto, halógeno, nitro,
amino, nitroso, sulfo o disulfo en forma de radicales. La
15 introducción del sustituyente hidrocarburo en el fenol -
puede realizarse mezclando el hidrocarburo y el fenol a -
una temperatura dentro de los límites de 50°C. a cerca de
200°C en presencia de un catalítico adecuado, tal como, -
tricloruro de aluminio, trifluoruro de boro, cloruro de -
20 zinc, etc. El radical también puede ser introducido median
te otros procedimientos de alquilación comunes en este ar
te.

El término "sulfuros fenólicos sustituidos con hi
drocarburo" está dado para incluir monosulfuros fenólicos
25 di-sustituidos con hidrocarburo, sulfuros fenólicos subs
tituidos con hidrocarburo, polisulfuros fenólicos poli
sustituidos con hidrocarburo, y otros productos obteni--
dos de la reacción de fenoles sustituidos con hidrocarbu
ro con monocloruro de azufre, dicloruro de azufre o azu--
30 fre elemental. La proporción molar del fenol al compuesto



1 de azufre puede estar entre 1:0,5 a 1:1,5 o aún mayor. Por
ejemplo, los sulfuros fenólicos son fácilmente obtenidos -
mezclando a una temperatura mayor de 60°, un mol de un fe-
5 nol substituído con hidrocarburo y 0,5 a cerca de 1,5 mo--
les de dicloruro de azufre. Es preferido que la mezcla de
reacción sea mantenida cerca de 100°C por espacio de 2 a 5
horas y que el sulfuro resultante sea secado y filtrado. -
Cuando se utiliza azufre elemental en la reacción con los
fenoles, temperaturas de cerca de 200°C o mayores son dese-
10 seadas algunas veces. También es deseable que durante la -
etapa de secado se hagan burbujear los sulfuros con nitró-
geno o algún gas inerte.

El término "dicloruro de azufre" está dado para in-
cluir dicloruro de azufre y sus productos degradables. Se
15 ha reconocido que aparte del dicloruro de azufre, debido a
al tiempo de almacenamiento, degradará el monocloruro de -
azufre y el gas cloro. Sin embargo, se cree que la degrada-
ción llega a un equilibrio con composiciones desde 25% de
dicloruro de azufre y 25% de monocloruro de azufre. Por lo
20 tanto, esta invención hace uso del dicloruro de azufre co-
mo también de mezclas de dicloruro de azufre y monocloruro
de azufre.

Los fenoles que son útiles en esta invención inclu-
yen los varios isómeros posicionales de los siguientes fe-
25 noles substituídos: hexilfenol, ciclohexilfenol, heptilfe-
nol, nonilfenol, dodecilfenol, sulfuro de heptilfenol, sul-
furo de decilfenol, y fenoles substituídos con hidrocarburo
y sulfuros fenólicos en los cuales el substituyente hi-
drocarburo contiene aproximadamente de 12 a 7.000 átomos -
30 de carbono y el substituyente es un polímero de una olefi-

23 DIC.



1 na que tiene de 2 a 8 átomos de carbono.

5 Como se mencionó anteriormente, el término "com- --
puesto fenólico" incluyen mezclas de por lo menos 0,5 equi-
valentes de los fenoles arriba descritos y compuestos su-
10 ccínicos substituídos con hidrocarburo. De los fenoles; -
son preferidos los sulfuros fenólicos substituídos con hi-
drocarburo. Más particularmente, estas mezclas deben conte-
ner por lo menos 0,5 equivalente de un sulfuro fenólico -
substituído con hidrocarburo y hasta cerca de 0,5 equiva--
15 lente de un compuesto succínico substituído con hidrocarburo.
Las siguientes mezclas son ilustrativas: 0,5 equivalen-
te de sulfuro de heptilfenol y 0,5 equivalente de un com--
puesto succínico substituído con hidrocarburo; 0,7 equiva-
lente de un sulfuro de heptilfenol y 0,3 equivalente de un
15 compuesto succínico substituído con hidrocarburo. En otras
palabras, la mezcla que está siendo carbonatada puede con-
tener cantidades variables del compuesto succínico pero --
nunca más que la cantidad que es equivalente a la cantidad
de fenol presente en la mezcla.

20 Los compuestos succínicos substituídos con hidro--
carburo incluyen anhídridos succínicos substituídos con hi-
drocarburo y ácidos. Estos compuestos succínicos son fácil-
mente obtenidos mediante la reacción de anhídrido maléico
o ácido maléico con una olefina, un hidrocarburo clorinado
25 o un hidrocarburo que contiene un substituyente activante
polar, es decir, un substituyente que es capaz de activar
una molécula de hidrocarburo con respecto a la reacción -
con anhídrido maléico o ácido maléico. Por ejemplo, los com-
puestos succínicos pueden ser obtenidos calentando canti--
30 dades equivalentes de anhídrido maléico y un hidrocarburo



1 clorinado a una temperatura dentro de los límites de cerca
de 100°C a 200°C. Los anhídridos succínicos preparados en
esta forma pueden hidrolizar a los ácidos correspondientes
5 mediante tratamiento con agua o vapor. Los ácidos succíni-
cos son preferidos en el procedimiento de esta invención.

Las bases de calcio y estroncio útiles en esta in-
vención incluyen óxidos e hidróxidos de calcio y estroncio.
La adición de la base metálica al material ácido puede -
ser hecha en 1, 2 o más etapas.

10 La cantidad de compuesto fenólico a ser utilizada
en el procedimiento está expresada en términos de equiva-
lentes químicos, heptilfenol teniendo un equivalente por -
mol, sulfuro de heptilfenol teniendo 2 equivalentes por -
mol y el ácido succínico substituído con hidrocarburo te--
15 niendo 2 equivalentes por mol.

La cantidad de base metálica añadida a la mezcla -
de reacción varía de 1 a 10 equivalentes por equivalente -
de compuesto fenólico y es determinada basándose en la -
"proporción metálica" deseada en el producto final. Por -
20 ejemplo, si se desea una proporción metálica de 4 deben -
añadirse por lo menos 4 veces la cantidad estequiométrica
de base metálica necesaria para preparar la sal neutral -
del material ácido. La cantidad de base metálica está de
finida en término de equivalentes químicos, por ejemplo, -
25 un equivalente de hidróxido de calcio es una mitad de su -
peso molecular.

Un alcohol inferior es útil pero no necesario en -
los procedimientos de esta invención para ayudar a disol--
ver el compuesto metálico, para ayudar a fluidizar la mez-
30 cla del proceso, y para actuar como un promotor en la eta-



1 pa de carbonatación. Los alcoholes inferiores útiles en el
proceso de esta invención incluyen alcoholes que tienen -
hasta 8 átomos de carbono e incluyen alcoholes monohídri--
cos como también alcoholes polihídricos. Ejemplos de alco-
5 holes útiles incluye metanol, etanol, 1-propanol, 1-hexa--
nol, 1-octanol, glicol-etilénico, 1,3-propanodiol, 1,5-pen-
tanodiol, glicerol, mezclas de los compuestos hidróxicos
anteriores, etc. Pueden utilizarse hasta 4 equivalentes de
alcohol por equivalente de la base metálica total reactan-
10 te. Los equivalentes de alcohol están basados en el número
de radicales alcohólicos en la molécula, por ejemplo, meta-
nol tiene un equivalente por mol y 1,5-pentanodiol tiene 2
equivalentes por mol.

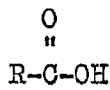
Durante la carbonatación de una base metálica y el
15 compuesto fenólico, es beneficioso llevar a cabo la reac--
ción en presencia de un promotor; es este el reactante que
constituye la novedad del procedimiento de la invención. -
Promotores conocidos en el arte, tales como fenoles, alco-
holes, glicoles, etc., resultaron un fracaso en logro de -
20 una proporción metálica superior del producto preparado -
por esta invención, y el rendimiento del producto es infe-
rior. Sin embargo, con el uso de promotores de esta inven-
ción, la reacción de la base metálica y el material acídi-
co se ha facilitado y se pueden obtener productos que tie-
25 nen proporciones metálicas altas los cuales antes no se po-
dían obtener. Los promotores de esta invención también me-
joran el rendimiento de los fenatos metálicos obtenidos.

Los promotores útiles en esta invención son selec-
cionados de la clase que consiste de ácidos carboxílicos -
30 substituídos con hidrocarburo y sales metálicas de dichos



1 ácidos carboxílicos en las cuales el sustituyente hidro--
carburo contiene de cerca de 1 a 100 átomos de carbono, y
el metal de dichas sales metálicas es seleccionado de la -
clase que consiste de metales alcalinos, metales alcalino-
5 térreos, zinc, y plomo. El sustituyente hidrocarburo pue-
de ser un sustituyente alquilo o arilo el cual puede ser
saturado o insaturado. El término "alquilo" es utilizado -
para denotar alifático univalente, cicloalifático, alifáti-
co aromático, y radicales alicíclicos. De manera similar,
10 el término "arilo" es utilizado para denotar radicales aro-
máticos univalentes, aromático-alifáticos, y aromático-ci-
cloalifáticos. Estos términos, es decir, "alquilo" y "ari-
lo" están dados para incluir radicales hidrocarburos como
también radicales que son substancialmente hidrocarburo en
15 carácter. En este último caso, los radicales pueden conte-
ner sustituyentes polares tales como halo, éter, o grupos
nitro siempre y cuando éstos sustituyentes no interfieran
con la reacción del procedimiento de esta invención, y -
siempre y cuando ellos no estén presentes en proporciones
20 tales como para alterar significativamente el carácter de
hidrocarburo de los radicales. El término "ácidos carboxí-
licos" está dado para incluir ácidos mono-carboxílicos, áci-
dos di-carboxílicos, y otros ácidos que tienen una plurali-
dad de grupos carboxílicos.

25 Los ácidos mono-carboxílicos útiles como promoto--
res incluyen compuestos de conformidad con la estructura -
general



30 en la cual R es un radical hidrocarburo que contiene de 1



1 a 100 átomos de carbono. Los ácidos mono-carboxílicos que
 tienen un gran número de átomos de carbono, a saber de cer
 ca de 10 a 100, pueden ser preparados mediante la reacción
 5 de isobuteno con un ácido insaturado tal como ácido acríli
 co o ácido meta-acrílico.

Ejemplos específicos de ácidos monocarboxílicos in
 cluyen ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, áci
 do acrílico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido meta
 10 crílico, ácido valérico, ácido 2,4-dimetilpentanóico, áci
 do 1-hexanóico, ácido caprílico, ácido caprico, ácido pal
 mítico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido linoléi
 co, ácido behénico, y ácidos propiónicos substituídos con
 hidrocarburo en los cuales el substituyente hidrocarburo -
 15 contiene cerca de 12 a cerca de 100 átomos de carbono ali
 fáticos.

Los ácidos dicarboxílicos útiles como promotores -
 incluyen compuestos de conformidad con la estructura gene
 ral:



en la cual R es un radical hidrocarburo que contiene de cer
 ca de 6 a 100 átomos de carbono alifáticos. El grupo "R" -
 25 incluye polímeros olefínicos derivados de etileno, propile
 no, 1-buteno, isobuteno, 1-penteno, 2-penteno, 1-hexeno,
 3-hexeno, etc. Tales compuestos acídicos pueden ser obteni
 dos, por ejemplo mezclando a una temperatura entre los lí
 mites de cerca de 100°C a 200°C., cantidades equimolares -
 30 de anhídrido maléico y polímero olefínico, un hidrocarburo
 clorinado, u otro hidrocarburo que contiene un substituyen



DEC. 1968

1 te activador polar que es capaz de activar la molécula de
hidrocarburo con relación a la reacción con anhídrido maléi-
co. El producto resultante es un anhídrido succínico subs-
tituido con hidrocarburo el cual puede ser convertido al -
5 ácido del mismo mediante tratamiento con agua o vapor de -
agua. El ácido succínico también puede ser preparado subs-
tituyente ácido maléico por anterior anhídrido maléico. El
ácido succínico es preferido sobre el anhídrido.

Las sales metálicas de los ácidos carboxílicos -
10 anteriores son útiles como promotores. Estas sales pueden
ser preparadas mediante la reacción de ácido carboxílico -
con un compuesto metálico básico que contiene un metal se-
leccionado de la clase que consiste de metales alcalinos,
metales alcalinotérreos, zinc y plomo. Ejemplos de estas -
15 sales útiles incluyen acetato de sodio, acetato de litio,
estearato de potasio, formato de calcio, acetato de calcio,
propionato de calcio, y isoestearato de calcio, la sal cálcica
de un ácido succínico substituido con poli-isobuteno
(que tiene un promedio de 66 átomos de carbono), acetato -
20 de estroncio, caprilato de estroncio, linoleato de estron-
cio, acetato de zinc, behenato de zinc, propionato de plo-
mo y caprato de plomo.

La cantidad de promotor a utilizarse en la mez-
cla de reacción es dependiente de la cantidad de base metá-
25 lica en la mezcla. La cantidad puede ser desde 0,02 a cer-
ca de 0,20 equivalentes, o aún más, por equivalente de com-
puesto metálico. Será apreciado que la cantidad de promo-
tor está basada en el número de radicales carboxi en la mo-
lécula. Por ejemplo, ácido acético tiene un equivalente -
30 por mol, acetato de sodio tiene dos equivalentes por mol,



1 y succinato de calcio neutro tiene dos equivalentes por -
mol. El promotor preferido en el procedimiento de esta in-
vención es un ácido carboxílico que contiene hasta 10 áto-
mos de carbono, y más particularmente, ácidos monocarboxí-
5 licos que contienen hasta 10 átomos de carbono, tales como
por ejemplo, ácido acético.

Los fenatos metálicos básicos de esta invención -
pueden ser preparados mediante carbonatación a una tempera-
tura dentro de los límites de cerca de 25°C y la temperatu-
10 ra de reflujo, una mezcla de esta base metálica y del com-
puesto fenólico en presencia de un promotor, y opcionalmen-
te en la presencia de un alcohol o solvente. La carbonata-
ción es llevada a cabo en tal manera como para reducir -
substancialmente la basicidad valorable de la mezcla. Ante-
rior a la carbonatación, hay esencialmente dos materiales
15 en la mezcla los cuales son susceptibles a reaccionar con
dióxido de carbono: (1) la base metálica en exceso y (2) -
la sal metálica del material fenólico. Tal mezcla es ini-
cialmente heterogénea debido al exceso de base metálica in-
soluble. A medida que la carbonatación procede, la base me-
20 tálica reactante se disuelve en la mezcla y el producto -
carbonatado eventualmente se convierte en una composición
homogénea conteniendo una gran cantidad del metal. El meca-
nismo de la formación del producto homogéneo no es comple-
25 tamente comprendido. Se cree, sin embargo, que la carbona-
tación convierte el exceso de base metálica en un carbona-
to o bicarbonato el cual forma un complejo homogéneo con -
la sal metálica el reactante fenólico. El complejo se di-
suelve rápidamente en solventes como benceno, xileno, naf-
30 ta, y aceite mineral. No es necesario que toda la base me-



1 tálica se convierta por carbonatación para producir un pro-
ducto soluble homogéneo. En muchas ocasiones, un producto
homogéneo es obtenido cuando una cantidad tan pequeña como
75% del exceso de base metálica es carbonatado. Debe enten-
5 derse, sin embargo, que la incorporación de la base metáli-
ca estequiométricamente en exceso en los productos de esta
invención puede ser efectuado solamente por la presencia -
del promotor dentro de la mezcla de reacción.

10 La cantidad de dióxido de carbono usada en esta -
carbonatación depende de la basicidad requerida del produc-
to particular en cuestión. Generalmente, más que la canti-
dad teórica de dióxido de carbono es requerida para lograr
la basicidad deseada. Ordinariamente, un producto sustan-
cialmente neutralizado, es decir, uno en el cual el número
15 de neutralización es cerca de 20 o menos, es deseado. El -
número de neutralización indica la basicidad valorable del
producto y es medida utilizando un indicador de fenolfta-
leína.

20 La secuencia en la cual los reactantes pueden ser
agregados para llevar a cabo la mezcla de reacción inclu-
yen (1) el reactante fenólico, (2) la base metálica, (3)
el alcohol inferior, y (4) el promotor. Aunque se prefiere
esta secuencia, el orden de adición puede ser variado. Tam-
bién, porciones de los reactantes pueden ser agregados den-
25 tro a diferentes intervalos dentro de la secuencia, por -
ejemplo, la mitad de la base metálica puede ser agregada -
después del reactante fenólico y la otra mitad, puede ser
agregada después que el promotor o alcohol inferior es -
agregado. Es recomendado por los reactantes se agreguen a
30 una mezcla de aceite mineral acuosa, es decir, una mezcla



1 mineral que contiene entre 2% y 14% de agua.

5 El procedimiento preferido para preparar el produc
to básico en exceso de esta invención es mezclando a una -
temperatura sobre 25°C y menor que la temperatura de refluj
jo, una mezcla de aceite mineral acuosa que contiene la ba
se metálica y material fenólico el cual puede ser un sulfu
ro fenólico sustituido con hidrocarburo o una mezcla de -
por lo menos 0,5 equivalente de un sulfuro fenólico susti
tuido con hidrocarburo y un anhídrido succínico substituí
do con hidrocarburo o un ácido del mismo. La mezcla es agi
tada hasta que el material fenólico es neutralizado, o has
ta que una porción del mismo es neutralizada. La mezcla es
luego secada a una temperatura de cerca de 150°C, y el re
siduo es filtrado. Al filtrado se le añade, a una tempera
tura dentro de los límites de 25°C hasta la temperatura de
reflujo, de cerca de 0,4 a cerca de 4 equivalentes, por -
equivalente del compuesto metálico total, de un alcohol in
ferior y de cerca de 0,02 a cerca de 0,2 equivalente, por
equivalente de la base metálica total, de un promotor se
leccionado de la clase que consiste de ácidos carboxílicos
substituidos con hidrocarburo y sales metálicas de ácidos
carboxílicos. También, puede ser añadida adicionalmente ba
se metálica durante la última etapa del procedimiento para
obtener una proporción metálica mayor. La mezcla es luego
carbonatada, a una temperatura dentro de los límites de -
cerca de 50°C a la temperatura de reflujo, hasta que se ob
tenga el número de neutralización deseado. Después de eso,
la mezcla es secada y el residuo es filtrado. El producto
es un fenato excesivamente básico.

30 El carácter exacto de los productos obtenidos me-



1 diante los procedimientos de la invención es desconocido.
Es imposible, por lo tanto, identificar los productos por
cualquier terminología química específica, y únicamente po
5 sible identificar los productos por los procedimientos uti
lizados para prepararlos. Sin embargo, la solicitante sabe
que estos productos tienen características dispersantes y
detergentes.

10 Algunas veces se desea utilizar tolueno, alcoholes
superiores, xileno y otros disolventes para mejorar el mez
clado de los reactantes. Por ejemplo, una mezcla de alcoho
les amilo e isobutilo mejora la fluidez de la mezcla de -
reacción.

15 Los siguientes ejemplos son ilustrativos de las -
preparaciones de esta invención. Las partes están dadas -
por peso a menos que se especifique lo contrario.

EJEMPLO 1

20 Se añaden a 6.072 partes de un fenol substituído -
tetra propileno (22 equivalentes) el cual se ha preparado
mezclando, a 138°C y en presencia de una arcilla tratada -
con ácido sulfúrico, fenol y tetrapropileno), 1134 partes
(22 equivalentes) de dicloruro de azufre entre 90 y 95°C.
La adición se hace por un período de 4 horas durante el -
cual la mezcla es burbujeada con nitrógeno por espacio de
dos horas, calentada a 150°C y filtrada. A 861 partes del
25 producto anterior (3 equivalentes), 1068 partes de aceite
mineral, y 90 partes de agua, se añaden 122 partes de hi--
dróxido de calcio (3,3 equivalentes) a 70 grados centígra-
dos. La mezcla es mantenida a 110°C por 2 horas, calentada
a 165°C y mantenida a esta temperatura hasta que se seque.
30 Luego, la mezcla es enfriada a 25°C y se añaden 180 partes

23 MC.



1 de metanol. Se calienta la mezcla a 50°C y se añaden 366
partes de hidróxido de calcio (0,633 equivalentes). La mez-
cla es luego agitada por 45 minutos y luego es tratada con
dióxido de carbono entre 50-70°C a una velocidad de 56,63
5 litros por hora a 142 litros por hora, por tres horas. La
mezcla es luego secada a 165°C y el residuo es filtrado. -
El filtrado tiene un contenido de calcio de 8,8%, un núme-
ro de neutralización de 39 (básico) y una proporción metá-
lica de 4,4.

10

EJEMPLO 2

A 6050 partes (22 equivalentes) del fenol substi-
tuído con tetra-propileno descrito en el ejemplo 1, se aña-
den 1133 partes (22 equivalentes) de dicloruro de azufre a
100°C. La mezcla es calentada a 150°C y burbujeada con ni-
trógeno hasta que únicamente queden presentes trazas del -
cloruro de hidrógeno. A 588 partes (2 equivalentes) del -
producto anterior, 926 partes de aceite mineral y 60 par-
tes de agua, se añaden 74 partes de hidróxido de calcio (2
equivalentes) a 70°C. La mezcla es mantenida a 110°C por 2
15 horas, calentada a y mantenida en 150°C por 30 minutos, y
luego es enfriada a 25°C y se le añaden 3660 partes de me-
tanol. La mezcla es luego calentada a 50°C y se le añaden
a 50°C 222 partes (6 equivalentes) de hidróxido de calcio
y 26 partes (0,4 equivalentes) de formiato de calcio. La -
mezcla es agitada por 30 minutos y luego es tratada a 55°C
25 con dióxido de carbono a razón de 56,63 litros por hora du-
rante 4 horas. La mezcla es secada a 150°C y el residuo es
filtrado. El filtrado tiene un contenido de calcio de 6,5%
un número de neutralización de 35 (básico) y una propor-
30 ción metálica de 2,8.



DIC. 1955

1

EJEMPLO 3

A 5880 partes (12 equivalentes) de un fenol susti-
tuido con poli-isobuteno (el cual es preparado mezclando,
a 54°C y en presencia de trifluoruro de boro, cantidades -
5 molares iguales de fenol y un poli-isobuteno que tiene un
promedio de 25 átomos de carbono alifático) y 2186 partes
de aceite mineral, se añaden por más de 2,5 horas y entre
90° y 110°C, 618 partes (12 equivalentes) de cloruro de -
azufre. La mezcla es calentada a 150°C y burbujeada con ni-
10 trógeno. A 3449 partes (5,25 equivalentes) del producto an-
terior, 1200 partes de aceite mineral y 130 partes de agua
se añaden a 70°C, 147 partes (5,25 equivalentes) de óxido
de calcio. La mezcla es mantenida entre 95° y 110°C por -
dos horas, calentada y mantenida a 160°C por 1 hora y lue-
15 go enfriada a 60°C. a la cual se añaden 60°C, 920 partes
de 1-propanol, 307 partes (10,95 equivalentes) de óxido de
calcio, y 46,3 partes (0,78 equivalentes) de ácido acético.
La mezcla se pone luego en contacto con dióxido de carbono
a razón de 56,63 litros por hora por espacio de 2,5 horas.
20 La mezcla es luego secada a 190°C y el residuo es filtrado
para dar el producto deseado.

EJEMPLO 4

A 386 partes (2 equivalentes) de heptil fenol, 300
partes de xileno, y 7,3 partes (0,12 equivalentes) de áci-
25 do acético se añaden a 90°C, 111 partes (3 equivalentes) -
de hidróxido de calcio. La mezcla se pone luego en contac-
to con dióxido de carbono a razón de 56,63 litros por hora
por espacio de 3 horas a una temperatura entre 90° y 110°C
y luego es secada azeotrópicamente. El residuo es luego -
30 filtrado para dar el producto deseado.



23 Nov

1

EJEMPLO 5

5

10

15

20

25

30

A 386 partes (2 equivalentes) de heptilfenol, 200 partes de aceite mineral y 30 partes de agua se añaden a 75°C, 103,6 partes (2 equivalentes) de óxido de estroncio. La masa es luego agitada por 1 hora a 95°C y después secada mediante calentamiento a 150°C después, se enfría la mezcla a 60°C y se le añaden 116,2 partes (0,6 equivalentes) de ácido l-hexanoico, 207,2 partes (4 equivalentes) de óxido de estroncio y 372 partes (12 equivalentes) de glicol etilénico. La masa se pone luego en contacto con dióxido de carbono a 135°C. La mezcla carbonatada es secada a 205°C a una presión de 100 mm Hg., y el residuo es diluído con 300 partes de xileno. El residuo diluído es filtrado para dar el producto deseado.

EJEMPLO 6

A 933 partes (1 equivalente) de un fenol substituído con poli-isobuteno en el cual el radical poli-isobuteno contiene cerca de 60 átomos de carbono, 1000 partes de aceite mineral y 20 partes de agua, se añaden a 60°C, 74 partes (2 equivalentes) de hidróxido de calcio. La mezcla es luego mantenida a 80°C por espacio de tres cuartos de hora y luego secada a 140°C. Luego, la masa es enfriada a 70°C y se le añaden 148 partes (4 equivalentes) de hidróxido de calcio, 8,9 partes (0,12 equivalentes) de ácido propiónico y 60 partes de l-propanol. La masa de reacción es hecha burbujear con dióxido de carbono a 90°C hasta que se obtenga el número de neutralización deseado. La masa es secada y el residuo es filtrado para dar el producto deseado.

EJEMPLO 7

A 5100 partes (25 equivalentes) de heptil-fenol, -



1968

1 se añaden entre 60° y 110°C, 1290 partes (25 equivalentes)
de dicloruro de azufre. La mezcla es calentada a 150°C y -
hecha burbujear con nitrógeno para dar el sulfuro fenólico
deseado. A una mezcla que contiene 1110 partes (5 equivalente
5 tes) del anterior sulfuro fenólico, 1360 partes de aceite
mineral, y 150 partes de agua son añadidas, a 70°C, 185 parte
tes (5 equivalentes) de hidróxido de calcio. La mezcla es
mantenida a 100°C por dos horas, calentada a y mantenida -
en 150°C por una hora, y enfriada a 25°C tras lo cual se -
10 añaden 150 partes de metanol. La mezcla es luego calentada
a 50°C y se añaden 93 partes (2,5 equivalentes) de hidróxido
do de calcio y 30 partes (0,38 equivalente) de acetato de
calcio. Después de 15 minutos de agitación, la mezcla es -
burbujeada a 55°C con dióxido de carbono a razón de 56,63
15 litros por hora por espacio de 3 horas. La mezcla es seca-
da a 160°C por 15 minutos y el residuo es filtrado. El filtr
trado tiene un contenido de calcio de 53%, un número de -
neutralización de 1,7 (ácido) y una proporción metálica de
1,3.

20

EJEMPLO 8

A 736 partes (1,6 equivalentes) de un fenol substitu
tuído con poli-isobuteno (preparado mezclando cantidades -
equimolares de un fenol y un poli-isobuteno en presencia -
de trifluoruro de boro a 50°C, dicho poli-isobuteno tienen
25 do un promedio de 23,8 átomos de carbono), se añaden por -
más de 7 horas y entre 92° y 138°C, 82 partes (0,75 equival
lente) de dicloruro de azufre. La mezcla es mantenida a 99
°C por 1 hora, y luego se hace burbujear con nitrógeno por
2,2 horas entre 149° y 152°C. A 380 partes (0,8 equivalente
30 te) del producto anterior, 130 partes de aceite mineral, y



1 13 partes de agua, se añaden a 71°C, 32 partes (0,86 equi-
valente) de hidróxido de calcio. La mezcla es mantenida -
entre 102 y 104°C por 2 horas, a 149°C por otras dos horas
y luego es enfriada a 51°C, temperatura a la cual se aña-
5 den 27 partes (0,74 equivalente) de hidróxido de calcio y
5 partes (0,083 equivalente) de ácido acético. Después de
agitar la mezcla por 30 minutos, se añaden 100 partes de
metanol y se hace burbujear la mezcla con dióxido de car-
bono entre 49° y 53°C a razón de 113 litros por hora por
10 espacio de 6,3 horas. La mezcla es luego secada tratándola
con nitrógeno a una temperatura entre 149° y 158°C por
espacio de 4 horas. El residuo es filtrado. El filtrado -
tiene un contenido de calcio de 5,4%, un número de neutra-
lización de 18 (básico), y una proporción metálica de 2,0.

15

EJEMPLO 9

A 1048 partes (4 equivalentes) de un fenol substi-
tuido con tetra-propileno (preparado según el ejemplo 1),
se añaden por un período de más de 3 horas y a una tempe-
ratura entre 93° y 99°C, 206 partes (4 equivalentes) de -
20 dicloruro de azufre. Después de mantener la mezcla a 149°
C por 1 hora, se trata con nitrógeno a una temperatura en-
tre 149°C y 154°C con nitrógeno a una razón de 227 litros
por hora por espacio de 2 horas. A 194 partes (0,7 equiva-
25 lentes) del anterior sulfuro fenólico, 240 partes de acei-
te mineral, y 20 partes de agua, se añaden 27 partes (0,73
equivalente) de hidróxido de calcio a 71°C. La mezcla es
mantenida entre 102° y 107°C por dos horas y luego secada
a 160°C. Después, la mezcla es enfriada a 49°C. se añaden
27 partes (0,73 equivalente) de hidróxido de calcio y 4,3
30 partes (0,072 equivalente) de ácido acético y la mezcla -



1 resultante es agitada por 30 minutos. Luego se añaden 20
partes de metanol y se hace burbujear la mezcla entre 49°
y 54°C con dióxido de carbono a razón de 113 litros por ho
ra por espacio de 10 horas. La mezcla es secada a 160°C y
5 el residuo es filtrado. El filtrado tiene un contenido de
calcio de 5,7% y una proporción metálica de 1,9.

EJEMPLO 10

A 6050 partes (22 equivalentes) de un fenol substi
tuido con tetra-propileno preparado como en el ejemplo 1,
10 se añaden a 100°C, 1133 partes (22 equivalentes) de diclo
ruro de azufre. La mezcla es calentada a 150°C y burbujea
da con nitrógeno hasta que solamente queden trazas del clo
ruro de hidrógeno en la mezcla, a 588 partes (2 equivalen
tes) del anterior producto, 926 partes de aceite mineral y
15 60 partes de agua, se añaden a 70°C, 74 partes (2 equiva
lentes) de hidróxido de calcio. La mezcla es mantenida a
110°C por dos horas, secada a 150°C y luego enfriada a 25°
C tras lo cual se añaden 180 partes de metanol. La mezcla
es calentada a 50°C, y se añaden 222 partes (6 equivalen
20 tes) de hidróxido de calcio y 38 partes (0,36 equivalente)
de butirato de calcio. Después de agitar la mezcla por es
pacio de 30 minutos, es tratada con dióxido de carbono a
50°C a razón de 56,63 litros por hora por espacio de 3 ho
ras. La mezcla es secada a 150°C y el residuo es filtrado.
25 El filtrado tiene un contenido de calcio de 6,6%, un núme
ro de neutralización de 4,7 (acídico), y una proporción me
tálica de 2,9.

EJEMPLO 11

A una mezcla de 588 partes (2 equivalentes) del -
30 sulfuro de fenol substituido con tetra-propileno descrito



1 en el ejemplo 1, 926 partes de aceite mineral, y 60 partes
de agua, se añaden 74 partes (2 equivalentes) de hidróxido
de calcio a 70°C. La mezcla es mantenida a 110°C por dos ho-
ras, secada a 150°C y enfriada a 25°C, y luego se añaden 180
5 partes de metanol. La mezcla es después calentada a 50°C y
se añaden 222 partes (6 equivalentes) de hidróxido de cal-
cio y 58 partes (0,36 equivalente) de carpilato de calcio.
Luego la mezcla es tratada con dióxido de carbono a razón -
de 56,63 litros por hora a una temperatura entre 50° y 55°C
10 por 1,5 hora. La mezcla es secada a 150°C y el residuo es -
filtrado. El filtrado tiene un contenido de calcio de 5,6%,
un número de neutralización de 7,3 (acídico), y una propor-
ción metálica de 2,5.

EJEMPLO 12

15 A una mezcla de 588 partes (2 equivalentes) del fe-
nol-sulfuro substituído con tetra-propileno descrito en el
ejemplo 10, 926 partes de aceite mineral y 60 partes de -
agua, se añaden 74 partes (2 equivalentes) de hidróxido de
calcio a 70°C. La mezcla es mantenida a 110°C por dos horas
20 secada a 150°C., y enfriada a 25°C tras lo cual se añaden
180 partes de metanol. La mezcla es luego calentada a 50°C
y se le añaden 111 partes (3 equivalentes) de hidróxido de
calcio y 264 partes (0,87 equivalente) de iso-estearato de
calcio. Después de agitar la mezcla por 15 minutos, se ha-
25 ce burbujear a 55°C con dióxido de carbono a razón de 56,63
litros por hora por espacio de 1,5 horas. Luego, se le añá-
den 111 partes (3 equivalentes) de hidróxido de calcio y -
la mezcla es tratada por segunda vez con dióxido de carbo-
no por espacio de 1,5 horas. La mezcla es secada a 150°C y
30 el residuo es filtrado. El filtrado tiene un contenido de



1968

1 calcio de 6,3%, un número de neutralización de 3,8 (acídico), y una proporción metálica de 2,6.

EJEMPLO 13

5 A 588 partes (2 equivalentes) del fenolsulfuro-sustituído con tetrapropileno descrito en el ejemplo 10, 926 partes de aceite mineral y 60 partes de agua, se añaden a 70°C, 74 partes (2 equivalentes) de hidróxido de calcio. - La mezcla es mantenida a 110°C por dos horas, secada a 150°C. y enfriada a 25°C tras lo cual se añaden 180 partes de 10 metanol. La mezcla es calentada a 50°C y se añaden 111 partes (3 equivalentes) de hidróxido de calcio y 384 partes - (0,94 equivalentes) de un propionato de calcio sustituido con poli-isobuteno (el sustituyente poli-isobuteno tiene un promedio de 22,4 átomos de carbono). Después de agitar 15 la mezcla durante 15 minutos, es tratada con dióxido de - carbono por 55 minutos a razón de 56,63 litros por hora - por espacio de 1,5 horas. Luego se le añaden 111 partes (3 equivalentes) de hidróxido de calcio y la mezcla es tratada de nuevo con dióxido de carbono a 55°C a razón de 56,63 20 litros por hora por espacio de 1,5 horas. La mezcla es secada a 150°C y el residuo es filtrado. El filtrado tiene un contenido de calcio de 5,2%, un número de neutralización - de 3,1 (acídico) y una proporción metálica de 2,6.

EJEMPLO 14

25 A 861 partes (3 equivalentes) del fenol sulfuro - sustituido con tetra-propileno descrito en el ejemplo 9, 1384 partes de aceite mineral y 90 partes de agua, se añaden 111 partes (3 equivalentes) de hidróxido de calcio a 70°C. La mezcla es mantenida a 100°C por dos horas, secada 30 a 150°C. y enfriada a 25°C, tras lo cual, se añaden 180

2.ª. Div.



1 partes de metanol. La mezcla es calentada a 50°C, y se le
añaden 111 partes (3 equivalentes) de hidróxido de calcio
y 276 partes (0,52 equivalentes) de un succinato de calcio
substituído con poli-isobuteno en donde el substituyente -
5 poli-isobuteno contiene un promedio de 66,5 átomos de carbono,
La mezcla es luego agitada durante 15 minutos y puesta
en contacto con dióxido de carbono a 50°C hasta que esté -
prácticamente neutra. La mezcla es secada a 155°C y el re-
siduo es filtrado. El filtrado tiene un contenido de cal-
10 cio de 3,9%, un número de neutralización de 6,8 (acídico),
y una proporción metálica de 1,6.

EJEMPLO 15

A 1430 partes (2 equivalentes) del producto del -
ejemplo 9, 360 partes de metanol, y 180 partes de una mez-
15 cla alcohólica que contiene 65% de alcohol amílico y 35 %
de alcohol iso-butílico, se añaden 129,5 partes (3,5 equi-
valentes) de hidróxido de calcio y 30 partes (0,56 equiva-
lente) de acetato de calcio a 50°C. La mezcla es tratada -
con dióxido de carbono hasta que quede substancialmente -
20 neutra. La mezcla es secada a 150°C y el residuo es filtra-
do. El filtrado tiene un contenido de calcio de 10,4%, un
número de neutralización de 58 (básico) y una proporción -
metálica de 4,0.

EJEMPLO 16

25 A 2092 partes (4 equivalentes) de un anhídrido suc-
cínico substituído con poli-isobuteno (preparado mezclando
anhídrido maléico y un poli-isobuteno clorinado a 200°C, -
que tiene un contenido de cloro promedio de 4,3% por peso
y un promedio de 65,8 átomos de carbono), 1012 partes (4
30 equivalentes) de fenolsulfuro substituído con tetra-propil-



1958

1 leno descrito en el ejemplo 1, 6120 partes de aceite mine--
ral, y 240 partes de agua, se le añaden a 70°C, 888 partes
(24 equivalentes) de hidróxido de calcio. La mezcla manteni
da a 110°C. durante 2,5 horas, secada a 165°C, y enfriada a
5 50°C tras lo cual se añaden 480 partes de metanol y 99 par-
tes (1,25 equivalentes) de acetato de calcio son añadidas.
Después de agitar la mezcla durante 30 minutos, es burbujea
da con dióxido de carbono a 50 grados centígrados a razón -
de 113 lts/hr por espacio de 4 horas. La mezcla es luego se
10 cada con una temperatura de 150 grados centígrados y el re-
siduo es filtrado. El filtrado tiene un contenido de calcio
de 3,9%, un número de neutralización de 1 (acídico), y una
proporción metálica de 2,1.

EJEMPLO 17

15 A 4410 partes (9 equivalentes) de un fenol (prepara
do mezclando cantidades equimolares de fenol y un poli-iso
buteno que contiene un promedio de 33 átomos de carbono, -
en presencia de una arcilla tratada con ácido sulfúrico) -
substituído con poli-isobuteno, se añaden 464 partes de di
20 cloruro de azufre (9 equivalentes) a una temperatura entre
105 y 110 grados centígrados. La mezcla es mantenida a 105
- 110 grados centígrados por 3 horas, y luego es secada a
150 grados centígrados. A una mezcla de 773 partes (1 equi
valente) del anhídrido succínico substituído con poli-iso-
25 buteno descrito en el ejemplo 13, 1304 partes de aceite mi
neral y 60 partes de agua, se le añaden 222 partes (6 equi
valentes) de hidróxido de calcio a 70 grados centígrados.
La mezcla es mantenida a 110 grados centígrados por 2,5 ho
ras, secada a 165 grados centígrados, y es luego enfriada
30 a 50 grados centígrados tras lo cual, se añaden 120 partes



1 de metanol y 24 partes (0,3 equivalente) de acetato de calcio. Después de agitar la mezcla por una hora, se hace burbujear a 55 grados centígrados con dióxido de carbono a una
5 velocidad de 113 lts/hr por espacio de 2,5 horas. La mezcla es secada con una temperatura de 150 grados centígrados y el residuo es filtrado. El filtrado tiene un contenido de calcio de 3,8%, un número de neutralización de 2 (ácido), y una proporción metálica de 2,7.

EJEMPLO 18

10 A 5880 partes (12 equivalentes) del fenol substituído con poli-isobuteno descrito en el ejemplo 17, se añaden 618 partes (12 equivalentes) de dicloruro de azufre a una temperatura entre 105 y 110 grados centígrados. La mezcla es mantenida a 105 - 110 grados centígrados por espacio de
15 2,5 horas y luego es secada a 150 grados centígrados. A una mezcla de 3997 partes (5,85 equivalentes) del anterior producto, 1321 partes de aceite mineral, y 176 partes de agua, se le añaden 216 partes de hidróxido de calcio a una temperatura de 70 grados centígrados. La mezcla es mantenida a 105 grados centígrados por dos horas, secada a 160 -
20 grados centígrados, y luego enfriada a 50 grados centígrados tras lo cual se añaden 1050 partes de metanol, 434 partes de hidroxido de calcio (11,7 equivalentes) y 70 partes de acetato de calcio (0,88 equivalentes). La mezcla se hace burbujear con dióxido de carbono a razón de 56,63 lts/
25 hr por espacio de 4 horas. La mezcla es luego secada a 180 grados centígrados y el residuo es filtrado. El filtrado tiene un contenido de calcio de 4,8%, un número de neutralización de 6 (básico), y una proporción metálica de 2,4.

EJEMPLO 19

30



717. 1988

1 A 5880 partes (12 equivalentes) del fenol substi-
tuído con poli-isobutadieno descrito en el ejemplo 17, se
añadieron 556 partes de dicloruro de azufre a una tempera-
5 tura entre 90 y 95 grados centígrados. La mezcla es mante-
nida entre 90 y 95 grados centígrados por espacio de tres
horas y luego es secada a una temperatura de 150 grados -
centígrados. A 3350 partes del anterior producto (5 equiva-
lentes), 1150 partes de aceite mineral, y 150 partes de -
agua, se añaden 277,5 partes de hidróxido de calcio (7,5
10 equivalentes). La mezcla es mantenida a 95-110°C por 3 ho-
ras, secada a 150 grados centígrados y luego enfriada a 40
tras lo cual, se añaden 900 partes de metanol, 277,5 par-
tes (7 equivalentes) de hidróxido de calcio y 64,5 partes
(0,75 equivalentes) de acetato de calcio. La mezcla es lue-
15 go tratada con dióxido de carbono a 60 grados centígrados
a razón de 56,63 lts/hr por espacio de 3 horas. La mezcla
es secada a 150 grados centígrados y el residuo es filtra-
do. El filtrado tiene un contenido de calcio de 5,2%, un -
número de neutralización de 45 (básico) y una proporción -
20 metálica de 2,6.

EJEMPLO 20

 A 4900 partes (10 equivalentes) de un fenolsubsti-
tuído con poli-isobuteno (preparado mezclando a 51 grados
centígrados y en presencia de trifluoruro de boro, cantida-
25 des equimolares de un fenol y un poli-isobuteno que tiene
un promedio de 28 átomos de carbono alifático) se añaden -
por un periodo de tiempo mayor de 1,5 horas y a una tempe-
ratura entre 105 y 114 grados centígrados, 515 partes (10
equivalentes) de dicloruro de azufre. La mezcla se hace -
30 burbujear a 150 grados centígrados con nitrógeno por 30 mi



23 nro.

1 nutos para dar el fenolsulfuro deseado. A 555 partes (1,1
equivalentes) del anterior producto, 734 partes de aceite
mineral y 30 partes de agua, se añaden a 70 grados centí-
grados 37 partes de hidróxido de calcio. La mezcla es man-
5 tenida a 105 grados centígrados por dos horas, secada a 150
grados centígrados, enfriada a 25 grados centígrados y se
le añaden 111 partes (3 equivalentes) de hidróxido de cal-
cio y 10 partes de acetato de estroncio (0,1 partes equiva-
lentes). Después de agitar la mezcla por 15 minutos, es -
10 tratada con dióxido de carbono a 55 grados centígrados por
espacio de 4 horas a razón de 113 lts/hr. La mezcla es se-
cada a 180 grados centígrados y el residuo es filtrado. El
filtrado tiene un contenido de calcio de 4%, un número de
neutralización de 17 (básico) y una proporción metálica de
15 2,8.

EJEMPLO 21

A 517 partes (1,02 equivalentes) del fenolsulfuro
substituído con poli-isobuteno descrito en el ejemplo 20,
697 partes de áceite mineral, y 30 partes de agua, se ña-
20 den a 70 grados centígrados, 37 partes (1 equivalente) de
hidróxido de calcio. La mezcla es mantenida entre 100 gra-
dos centígrados y 110 por dos horas, secada a 115 grados -
centígrados y enfriado a 25 grados centígrados. Se añaden
100 partes de metanol y la mezcla es calentada a 40 grados
25 centígrados tras lo cual se añaden 111 partes de hidróxido
de calcio (3 equivalentes) y 11 partes (0,1 equivalente) -
de acetato de zinc. Después de agitar la mezcla por 15 mi-
nutos, es tratada con dióxido de carbono a una temperatura
entre 50 y 70 grados centígrados hasta que la mezcla esté
30 substancialmente neutra. La mezcla es secada a 165 grados



1 centígrados y el residuo es filtrado. El filtrado tiene un contenido de calcio de 3,8%, un número de neutralización - de 29 (básico) y una proporción metálica de 2,5.

EJEMPLO 22

5 A 517 partes (1,02 equivalentes) del fenolsulfuro substituído con poli-isobuteno descrito en el ejemplo 20, 719 partes de aceite mineral y 30 partes de agua se añaden 133 partes (1 equivalente) de octahidrato de hidroxido de estroncio a 70 grados centígrados. La mezcla es mantenida
10 entre 100 y 110 grados centígrados por espacio de 4 horas y secada a 175 grados centígrados. La mezcla es luego en-- friada a 25 grados centígrados y se le añaden 100 partes - de metanol y 30 partes (0,5 equivalente) de ácido acético. La mezcla es calentada a 40 grados centígrados y se le añ
15 den 399 partes de octahidrato de hidróxido de estroncio (3 equivalentes). Después de agitar la mezcla por 30 minutos, se hace pasar dióxido de carbono por dos horas a una tempe ratura entre 50 y 70°C. La mezcla es secada a 185°C y el -
20 residuo es filtrado. El filtrado tiene un contenido de es- troncio de 8,4%, un número de neutralización de 1,5 (ácidi co) y una proporción metálica de 2,6.

EJEMPLO 23

25 A 285 partes (0,6 equivalente) de un fenol substi- tuído con poli-isobuteno (preparado como en el ejemplo 8 - con la excepción de que el poli-isobuteno tiene un prome-- dio de 25 átomos de carbono), 139 partes de aceite mineral y 13 partes de agua, se añaden a 71°C, 31,8 partes (0,86 equivalente) de hidróxido de calcio. La mezcla es manteni- da entre 102 y 105°C. por espacio de tres horas, y entre
30 153 y 158 grados centígrados por 3,3 horas. Luego se en--

29 Dic



1 fría a 49°C y se le añaden 27,3 partes (0,74 equivalente)
de hidróxido de calcio y 5 partes (0,083 equivalente) de -
ácido acético. Después de agitar la mezcla por 0,5 hora a
53°C se le añaden 100 partes de metanol. La mezcla se vuel
5 ve a agitar por 15 minutos adicionales y se hace burbujear
con dióxido de carbono entre 48 y 54°C a razón de 56,63 lts
/hr por espacio de 6,5 horas. La mezcla es secada mante--
niéndola a una temperatura de 149 grados centígrados por -
tres horas y haciéndola burbujear con nitrógeno por cinco
10 horas a una temperatura entre 150 y 152 grados centígrados.
El residuo es filtrado. El filtrado tiene un contenido de
calcio de 5,5%, un número de neutralización de 17,4 (bási-
co) y una proporción metálica de 2,6.

EJEMPLO 24

15 A 1500 partes (3,16 equivalentes) del fenol substi
tuído con polibuteno del ejemplo 23, 731 partes de aceite
mineral, y 68 partes de agua, se añaden a 70 grados centí-
grados, 312 partes (8,42 equivalentes) de hidróxido de cal
cio. La mezcla es mantenida a 102 grados centígrados por -
20 dos horas. Después, se le añaden 26,3 partes (0,44 equiva-
lentes) de ácido acético y la mezcla es mantenida entre 149
y 160 grados centígrados por una hora. La mezcla es luego
enfriada a 40 grados centígrados y se añaden 395 partes de
metanol. Después de agitar la mezcla por espacio de 0,75
25 hora, es puesta en contacto con dióxido de carbono a una -
temperatura entre 49 y 53 grados centígrados por espacio -
de 5,5 horas. Se añaden 448 partes de aceite mineral y la
mezcla es secada manteniendo la temperatura entre 153 y 163
grados centígrados por tres horas. El residuo es filtrado.
30 El filtrado tiene un contenido de calcio de 5,5% y una -



1 proporción metálica de 2,7.

EJEMPLO 25

5 Se obtiene un producto mediante el procedimiento -
del ejemplo 3 con la excepción de que se omite el 1-propa-
nol, se utilizan 122 partes (1 equivalente) de ácido ben--
zoico en vez del ácido acético, y la mezcla es secada a
205 grados centígrados.

EJEMPLO 26

10 Se obtiene un producto mediante el procedimiento -
del ejemplo 20, con la excepción de que en vez de metanol
se utilizan 139 partes de etanol, y en vez del acetato de
estroncio se utilizan 4,8 partes (0,025 equivalentes) de -
isobutirato de plomo.

EJEMPLO 27

15 A 535 partes (1 equivalente) de un fenolsulfuro -
substituído con poli-isobuteno preparado como en el ejem--
plo 3, 500 partes de aceite mineral y 300 partes de agua,
se añaden a 70 grados centígrados, 44 partes de hidróxido
de calcio (1,2 equivalentes). La mezcla es calentada a y -
20 mantenida entre 100 y 110 grados centígrados por espacio de
4 horas y luego es secada a 170 grados centígrados. Des- -
pués se añaden 111 partes de hidróxido de calcio (3 equiva-
lentes), 11 partes de benzoato de calcio (0,078 equivalen--
tes) y 150 partes de metanol y la mezcla se pone en contac-
25 to con dióxido de carbono a una temperatura de 80 grados -
centígrados por espacio de 2,5 horas. La masa carbonatada
es secada y el residuo es filtrado. El filtrado tiene un -
30 contenido de calcio de 4,7%, y un número de neutralización
de 28 (básico) y una proporción metálica de 3,0.

EJEMPLO 28

23 Mr



1 El procedimiento del ejemplo 27 es repetido con la
excepción de que se utilizan 12,5 partes de salicilato de
calcio (0,08 equivalentes) en vez de benzoato de calcio. -
El filtrado tiene un contenido de calcio de 5,1%, un núme-
5 ro de neutralización de 19 (básico) y una proporción metá-
lica de 3,2.

EJEMPLO 29

A 530 partes (1 equivalente) del fenolsulfuro subs-
tituído con poli-isobutadieno descrito en el ejemplo 23 y
10 550 partes de aceite mineral, se añaden a 90 grados centi-
grados 40 partes de hidróxido de calcio (1,08 equivalentes)
y 300 partes de agua. La masa es reflejada a 108 grados -
centígrados por 2 horas y luego secada a 160 grados centí-
grados. Seguidamente, la masa es enfriada a 70 grados cen-
15 tigrados y se le añaden 250 partes de metanol, 182 partes
(4,92 equivalentes) de hidroxido de calcio, y 24 partes de
acetato de calcio (0,15 equivalente). Dióxido de carbono -
es introducido en la masa a 180 grados centígrados y el re-
siduo es filtrado. El filtrado tiene un contenido de cal-
20 cio de 7,3%, un número de neutralización de 11 (básico) y
una proporción metálica de 4,7.

EJEMPLO 30

A una mezcla de 4,000 partes (8 equivalentes) de -
fenol sustituído con poli-isobuteno (el polibuteno conte-
25 niendo un promedio de 25 átomos de carbono alifáticos), y
184 partes de aceite mineral, se añaden a una temperatura
entre 105 y 110 grados centígrados por un periodo de más
de 11 horas, 824 partes (16 equivalentes) de dicloruro de
azufre. La mezcla es mantenida a 110 grados centígrados -
30 por una hora y luego se hace burbujear con nitrógeno mien-



1955

1 tras es calentada por más de cuatro horas a 150 grados cen-
tígrados. A 760 partes (1 equivalente) del anterior produc-
to, 240 partes de aceite mineral, y 30 partes de agua, se
añaden 141 partes de hidróxido de calcio (3,8 equivalentes)
5 a 80 grados centígrados. La mezcla es mantenida a 105 gra-
dos centígrados por dos horas y luego calentada y manteni-
da por una hora a 160 grados centígrados. Después la mezcla
es enfriada a 50 grados centígrados y se le añaden 240 par-
tes de metanol y 16 partes (0,2 equivalente) de acetato de
10 calcio. La masa se pone en contacto con dióxido de carbono
por dos horas a 50 grados centígrados, secada y filtrada.
El filtrado tiene un contenido de calcio de 5,9%, un núme-
ro de neutralización de 26 (básico) y una proporción metá-
lica de 3,5.

15

EJEMPLO 31

A una mezcla de 1090 partes (1 equivalente) de una
sal neutra de calcio de un fenol substituído con poli-iso-
buteno, el cual poli-isobuteno substituyente tiene un pro-
medio de 25 átomos de carbono alifático, 500 partes de me-
20 tanol, 4 partes (0,05 equivalente) acetato de calcio y 40
partes (1,1 equivalentes) de hidróxido de calcio es refle-
jada por dos horas y luego tratada con dióxido de carbono
por dos horas a razón de 169,5 lts/hr. La masa es secada a
25 150 grados centígrados y el residuo es filtrado para obte-
ner el producto deseado.

25

EJEMPLO 32

Se repite el procedimiento del ejemplo 7, con la -
única excepción de que se utilizan 20 partes de acetato de
sodio en vez del acetato de calcio.

30

Como ya se estableció anteriormente, los ácidos -



1 carboxílicos y las sales de tales ácidos sirven como promo
tores en el proceso de esta invención. Eso es, la presen--
cia de tales ácidos y sales en la mezcla de reacción facili--
tará la reacción de la base metálica y el material ácido
5 y mejorará el rendimiento del producto deseado en un 20 ó un
40% mayor que lo anterior, Estos promotores también sirven
para aumentar la cantidad de metales que es incorporada en
los fenatos metálicos. Estos efectos son observados median--
te la comparación de los productos obtenidos en los siguien--
10 tes ejemplos los cuales no incluyen los ácidos carboxíli--
cos y sales de los mismos de esta invención con los produc--
tos de los ejemplos anteriormente dados.

EJEMPLO 33

15 Se repite el procedimiento del ejemplo 30 con la -
excepción de que se utilizan 148 partes (4 equivalentes) -
de hidróxido de calcio en vez de 141 partes, y no hay ace--
tato de calcio presente. El filtrado tiene un contenido de
calcio de 5,2%, una proporción metálica de 3,0 y un número
de neutralización de 24 (básico). El producto del ejemplo
20 30 tiene un contenido de calcio de 5,9%, una proporción me--
tálica de 3,5 y un número de neutralización de 26 (básico).

EJEMPLO 34

25 Se repite el procedimiento del ejemplo 9 con la -
excepción de que las cantidades de reactantes son reduci--
das un 11% y no hay ácido acético presente. El filtrado -
(rendimiento de 73%) tiene un contenido de calcio de 3,0%,
una proporción metálica de 1,04 y un número de neutraliza--
ción de 8,8% (básico). El producto del ejemplo 9 se obtuvo
con un rendimiento de 90% y tuvo un contenido de calcio de
30 5,7%, un número de neutralización de 20 (básico) y una pro



1 porción metálica de 1,9.

 Las composiciones obtenidas mediante el procedimien
to de esta invención son útiles como dispersantes y deter-
gentes en aceites lubricantes, gasolinas y aceite combusti
5 ble. Cuando se utilizan en aceites lubricantes, generalmen
te están presentes en cantidades que fluctúan entre 0,5% y
cerca de 20% por peso. La cantidad óptima de dicha composi
ción depende en gran parte en el tipo de servicio al cual
va a ser sometida la composición lubricante. Por ejemplo,
10 composiciones que se van a utilizar en motores de combus--
tión interna de gasolina pueden contener desde cerca de 0,5
a cerca de 4% por peso de los productos de la invención, -
mientras que composiciones lubricantes a ser utilizadas en
motores del tipo diesel pueden contener 20% o aún más del
15 aditivo. La concentración de las sales metálicas en un -
aceite combustible o gasolina está dentro de los límites -
de cerca de 0,0001% a cerca de 1% por peso.

 Los aceites lubricantes en los cuales las sales de
esta invención son útiles pueden ser sintéticos, de crigen
20 animal o de origen mineral. Ordinariamente, se prefieren -
los aceites lubricantes minerales por su disponibilidad, -
su excelencia general y su bajo costo. Para ciertos usos,
pueden preferirse aceites que pertenecen a uno de los otros
tres grupos. Por ejemplo, aceites sintéticos de poliéster
25 tales como adipato de dodecilo y sebacato de 2-etilhexilo
son preferidos frecuentemente como lubricantes para moto--
res de propulsión a chorro. Normalmente, los aceites lubri
cantes preferidos deben ser fluídos a viscosidades que -
fluctúan entre 40 SUS (Segundos Universales Saybolt) y a
30 37,7°C y 200 a 99°C.

23 Dic



1 La invención considera también el uso de otros adi-
tivos con los productos de la invención en composiciones -
lubricantes. Tales aditivos incluyen, por ejemplo, deter-
gentes auxiliares y dispersantes del tipo que contienen ce-
5 niza, detergentes y dispersantes del tipo que no contiene
ceniza, agentes inhibidores de oxidación, agentes inhibido-
res de corrosión, agentes para mejorar el índice de visco-
sidad, agentes para disminuir la temperatura de fluidez -
crítica, agentes para hiperpresiones, estabilizadores de -
10 color y agentes anti-espumantes.

 Detergentes que contienen ceniza son ejemplariza--
dos por sales básicas y neutras solubles en aceite de meta-
les alcalinos y alcalino-térreos con ácidos sulfónicos, áci-
dos carboxílicos que contienen por lo menos 12 átomos de -
15 carbono alifático o ácidos orgánicos de fósforo caracteri-
zados porque poseen por lo menos un enlace carbón a fósfo-
ro directo, tales como los que se preparan mediante trata-
miento de un polímero olefínico (por ejemplo, uno que tie-
ne un peso molecular entre 700 y 100.000) con un agente -
20 fosforizante como tricloruro de fósforo, heptasulfuro de -
fósforo, pentasulfuro de fósforo, tricloruro de fósforo y
azufre, fósforo blanco y haluro de azufre, o un cloruro -
fósforo-tiocio. Las sales de tales ácidos generalmente usa-
das son las de sodio, potasio, litio, calcio, estroncio y
25 bario. Sales básicas, es decir, aquellas en las cuales el
metal está presente en cantidades estequiométricamente más
grandes que el radical orgánico ácido, son especialmente -
útiles. Los métodos generalmente empleados para preparar -
las sales básicas envuelven calentar una solución de un -
30 aceite mineral de un ácido orgánico con exceso estequiomé-



1984

1 trico de una base metálica tal como óxido metálico, un hi-
dróxido, un carbonato un bicarbonato o un sulfuro a una -
temperatura de alrededor de 50°C y filtrar la masa resul--
tante. El uso de un promotor, por ejemplo, un fenol o un -
5 alcohol, en la etapa de neutralización para ayudar la in--
corporación de un gran exceso de metal es similarmente co-
nocido. Un método particularmente efectivo para preparar -
las sales básicas comprende mezclar un ácido con un exceso
de agente neutralizante de un metal alcalino-térreo básico,
10 un compuesto promotor fenólico y una pequeña cantidad de -
agua y luego carbonatar la mezcla a una temperatura eleva-
da, por ejemplo, a una temperatura entre 50 y 200°C.

Los dispersantes y detergentes que no contienen ce-
niza incluyen productos obtenidos de la reacción de com- -
15 puestos succínicos sustituidos con hidrocarburo y poliami-
nas alquilénicas. Los compuestos pueden ser reaccionados -
luego con ácido bórico, compuestos metálicos, etc.

Los agentes para hiperpresiones y los inhibidores
de corrosión y oxidación son ejemplarizados por los hidro-
20 carburos alifáticos clorinados, sulfuros y polisulfuros or-
gánicos, hidrocarburos fosforosulfurizados, ésteres de fós-
foro que incluyen fosfitos dihidrocarbureados y trihidrocar-
burados, tiocarbamatos metálicos, fosforoditioatos metáli-
cos, fosfinoditioatos metálicos, fosforomonotioatos metáli-
25 cos, fosfinatos metálicos, etc.

Los agentes depresores de la temperatura de flui-
dez crítica de los aceites son ilustrados por los políme--
ros de etileno, propileno, isobuteno y poli-(alquilm^{et}acri-
l^{os}). Los agentes antiespumantes incluyen alquil siloxa-
30 nos poliméricos, poli-(alquilm^{et}acrilatos), y los produc--



1 tos de condensación de alquilfenol con formaldehído y una
 amina. Los mejoradores del índice de viscosidad, por ejem-
 plo, alquilmetacrilatos y poliisobutenos copolimerizados.

5 Los lubricantes A a J son ilustrativos de las com-
 posiciones lubricantes de esta invención. El lubricante K
 es una composición lubricante que no contiene el producto
 de esta y es presentado para demostrar la deficiencia de -
 utilidad en una prueba común. (Todas las partes están da--
 das por peso).

10	<u>Lubricante A</u>	<u>Partes</u>
	Aceite Mineral lubricante SAE 30	84,85
	Producto del ejemplo 8	4,35
	Una amina acilada obtenida de la reacción de 4 equivalentes de un anhídrido succí- 15 nico substituído con poli-isobuteno (con teniendo un promedio de 50 átomos de car- bono alifáticos) con tres equivalentes - de una poliamina de polietileno prepara- da mediante la reacción de dicloruro de 20 etileno y amoníaco y que tiene un conte- nido de nitrógeno de 34%	6,24
	Un sulfonato de calcio básico de petróleo que tiene una proporción metálica de 1,43	2,23
	Una sal de calcio preparada mediante la - 25 reacción de un fenol substituído con po- libuteno (que tiene un promedio de 25 - átomos de carbono) 0,75 equivalente, con 1,05 equivalentes de paraformaldehído ..	2,00
	Una sal de zinc de un ácido fosforoditioi- 30 co obtenido mediante la reacción de pen-	

23 017



Partes

1	tasulfuro de fósforo y una mezcla de	
	60% (molar) de metilamil y 40% (molar) de	
	alcoholes isopropílicos	0,33
	Poli-(alquilsiloxano) como agente anti-espu	
5	mante	0,009
	<u>Lubricante B.</u>	
	Aceite mineral lubricante SAE 30	85,90
	Producto del ejemplo 9	3,35
	Sal de bario neutra de un ácido obtenido -	
10	tratando con vapor de agua el producto de	
	reacción de un equivalente de un poli-iso	
	buteno (que tiene un promedio de 50 áto--	
	mos de carbono alifáticos), con 0,5 equivalen	
	tes de pentasulfuro de fósforo	7,58
15	Sulfonato de calcio excesivamente básico -	
	que tiene una proporción metálica de alre	
	dedor de 12,5, obtenido mediante la carbo	
	natación de una solución de aceite mine--	
	ral de un sulfonato cálcico de petróleo y	
20	un exceso de hidróxido de calcio en pre--	
	sencia de un alcohol acuoso	2,53
	Una sal de zinc de un ácido fosforoditioico	
	preparado mediante la reacción de penta--	
	sulfuro de fósforo con una mezcla 65% (mo	
25	lar) de alcohol isobutílico y 35% (molar)	
	de alcoholes amílicos primarios mezclados	0,64
	Un agente antiespumante de poli-(alquil si-	
	loxano)	0,009
	<u>Lubricante C</u>	
30	Un aceite mineral lubricante SAE 30	86,26



1909

		<u>Partes</u>
1	Producto del ejemplo 18	3,00
	La amina acilada descrita en el lubricante	
	A	8,41
	Una sal de calcio preparada reaccionando 1	
5	equivalente de un fenol substituído con -	
	polibuteno (conteniendo un promedio de 25	
	átomos de carbono) con 1,09 equivalentes	
	de hidróxido de calcio y con 1,5 equiva-	
	lentes de paraformaldehído	2,00
10	La sal de zinc descrita en el lubricante A.	0,33
	Un agente anti-espumante de poli-(alquilsil-	
	oxano)	0,009
	<u>Lubricante D</u>	
	Aceite mineral lubricante SAE 30	86,26
15	Producto del ejemplo 18	3,00
	El producto amínico acilado descrito en el	
	lubricante A	8,41
	La sal de calcio descrita en el lubricante	
	C	2,00
20	La sal de zinc descrita en el lubricante A.	0,33
	Un agente anti-espumante de poli-(alquilsil-	
	xano)	0,009
	<u>Lubricante E</u>	
	Aceite mineral lubricante SAE 30	86,26
25	Producto del ejemplo 19	3,00
	La amina acilada descrita en el lubricante	
	A	8,41
	La sal de calcio descrita en el lubricante	
	C	2,00
30	La sal de zinc descrita en el lubricante A	0,33

23 Dic



		<u>Partes</u>
1	Un agente anti-espumante de poli-(alquilsiloxano)	0,009
	<u>Lubricante F</u>	
	Aceite mineral lubricante SAE 30	86,23
5	Producto del ejemplo 19	3,00
	Producto obtenido mediante la reacción de una sal de zinc de un ácido succínico de poli-isobuteno (conteniendo un promedio de 53 átomos de carbono) y una mezcla de poli-alquilenamina la cual mayormente se compone de pentaetilen-hexamina	8,44
10	La sal de zinc descrita en el lubricante A.	0,33
	La sal de calcio descrita en el lubricante A	2,00
15	Un agente anti-espumante de poli-(alquilsiloxano)	0,009
	<u>Lubricante G</u>	
	Aceite lubricante SAE 30	87,26
	Producto del ejemplo 23	5,61
20	Sal neutra de calcio de un lubricante sulfonado de alta viscosidad preparado mediante el tratamiento de dióxido de azufre y el lubricante de alta viscosidad con trióxido de azufre	5,32
25	Sal de zinc de un ácido fosforoditioico obtenido mediante la reacción de pentasulfuro de fósforo y un fenol substituído con tetrapropileno	1,81
30	Un agente anti-espumante de poli-(alquilsiloxano)	0,009



1968

		<u>Partes</u>
1	<u>Lubricante H</u>	
	Aceite mineral lubricante SAE 20	84,3
	Producto del ejemplo 26	15,7
	<u>Lubricante I</u>	
5	Aceite mineral lubricante SAE 20	99,30
	Producto del ejemplo 17	0,70
	<u>Lubricante J</u>	
	Aceite mineral lubricante SAE 30	90,66
	Producto del ejemplo 23	4,50
10	La amina acilada descrita en el lubricante	
	A	4,17
	La sal de zinc descrita en el lubricante A.	0,67
	Un agente anti-espumante de poli-(alquilsiloxano)	0,009
15	<u>Lubricante K</u>	
	Aceite mineral lubricante SAE 30	83,10
	La amina acilada descrita en el lubricante	
	A	6,24
20	El sulfonato básico de calcio descrito en el	
	lubricante A	3,60
	Sulfonato básico de calcio preparado mediante la carbonatación de una mezcla que consiste de sulfonato cálcico de petróleo, - hidróxido de calcio y metanol y luego reaccionando el producto de la carbonatación con una pequeña cantidad de ácido antranílico	2,61
25	La sal de calcio descrita en el lubricante	
	C	2,00
30	La sal de zinc descrita en el lubricante A.	0,33



DIC. 1965

1 del pistón y bajo la corona del pistón (en una escala de
 100 a 0, 100 siendo indicativo de que no hay depósitos y
 0 siendo indicativo de que ha habido una acumulación exce-
 5 siva de depósitos). Los resultados de los ensayos están -
 demostrados en la Tabla I.

TABLA I

Ensayo de Diesel Caterpillar 1-G (0,4% azufre en combusti-
ble)

Lubricante	Evaluación	Intervalo de tiempo (ho- ras)			
		120	240	360	480
10 A	(relleno en ranura su- perior)	1%	12%	20%	48%
	(depósito total)	94,0	90,0	90,8	87,0
	(relleno en ranura su- perior)	29%	30%	41%	54%
	(depósito total)	91,5	90,0	89,5	90,0
15 E	(relleno en ranura su- perior)	35%	38%	34%	35%
	(depósito total)	94,5	96,0	94,0	93,5
	(relleno en ranura su- perior)	2%	3%	7%	7%
	(depósito total)	94,5	93,0	90,0	88,0
20 G	(relleno en ranura su- perior)	9%	10%	18%	21%
	(depósito total)	93,0	92,0	90,5	90,0
	K ⁺ (relleno en ranura su- perior)	20%	no resultó		
	(depósito total)	90	no resultó		

25 + No contiene el producto de esta invención.

La utilidad de los productos de esta invención como -
 detergentes y como dispersantes en aceites para motores es
 también demostrada por los ensayos en un motor para prue--
 30 bas Caterpillar Diesel de un solo cilindro sobrealimentado

23 Mr.



1 de 14,3 cms. de diámetro (prueba Caterpillar 1-D). Esta -
 prueba difiere principalmente de la prueba que antecede en
 que se utiliza un combustible con un contenido de azufre -
 mayor. Al igual que en la prueba anterior, el lubricante -
 5 es cambiado en intervalos de 120 horas. Las condiciones de
 operación son como sigue:

10	Velocidad	1200 ± 10 r.p.m.
	Carga	42-45 CFB
	Combustible (0,95 - 1,05% azu- fre)	5600 ± 50 BTU/min. 0,127 kgm/min.
	Temperatura del colector de - aceite	97,2 ± (-15) grados cen- tígrados
	Presión de aceite	211 kgm/cm ²
	Temperatura del aire de admi- sión	93,3 ± (-15) grados cen- tígrados
15	Presión del aire de admisión	44,5 ± 0,5" Hg. Abs.

20 El pistón es evaluado al final de cada una de los
 intervalos de 120 horas para relleno de la ranura superior
 depósitos en las superficies planas entre las ranuras o -
 acanaladuras del pistón, ranuras, bordes de las ranuras, -
 bordes de los aros, corona de la falda del pistón, bajo la
 falda del pistón (a base de una escala de 100 a 0, 100 sien-
 do indicativo de que no hay depósitos y 0 siendo indicativo
 de gran acumulación de depósitos. Los resultados de esta -
 25 prueba son demostrados en la tabla que sigue (Tabla II).





31

1

TABLA II

Prueba de Caterpillar Diesel (0,95-1,05% de azufre en combustible)

Intervalo de tiempo (horas)

5	<u>Lubricante</u>	<u>Evaluación</u>	<u>120</u>	<u>240</u>	<u>360</u>	<u>480</u>
	B	(relleno de <u>ra</u> nura superior)	0%	9%	35%	43%
		(depósito total)	94,5	93,0	94,5	93,0
	D ⁺	(relleno de <u>ra</u> nura superior)	10%	22%	-	-
10		(depósito total)	95,0	89,0	-	-
	J ⁺	(relleno de <u>ra</u> nura superior)	34%	36%	-	-
		(depósito total)	92,5	85,0	-	-

+ Probados únicamente por 240 horas

15

En resumen, la Patente de Invención que se solicita recaerá sobre las siguientes:

- REIVINDICACIONES -

20

1. Procedimiento para preparar un fenato básico del tipo metálico el cual comprende la carbonatación de una mezcla de reacción que incluye (1) un compuesto fenólico, y (2) una base de calcio o estroncio, la mejora que consiste en llevar a cabo el procedimiento en presencia de un catalí

25

tico seleccionado de la clase que consiste de ácidos carboxílicos que tienen hasta 100 átomos de carbono y sales metálicas de los mismos en donde el metal es seleccionado de la clase que consiste de metales alcalinos, metales alcalino-térreos, zinc y plomo.

30

2. Procedimiento de la reivindicación 1, en donde el compuesto fenólico es seleccionado de la clase que consiste de fenoles substituidos con hidrocarburo que tienen por lo menos 6 átomos de carbono en el hidrocarburo substituido

31 MAY 1967



1 yente y mezclas de por lo menos 0,5 equivalentes de di-
chos fenoles substituídos con hidrocarburo y compuestos
succínicos substituídos con hidrocarburos que tienen por
5 los menos 6 átomos de carbono en el hidrocarburo substitu-
yente.

3. Procedimiento de la reivindicación 1 en donde
el compuesto fenólico es un fenolsulfuro substituído con
hidrocarburo.

10 4. Procedimiento de la reivindicación 3, en donde
el substituyente hidrocarburo del fenolsulfuro es un radi-
cal derivado de un poli-isobuteno que tiene un peso molecu-
lar de cerca de 300 a cerca de 100.000.

5. Procedimiento de la reivindicación 1, en donde
la base metálica es una base de calcio.

15 6. Procedimiento de la reivindicación 1, en donde
el ácido carboxílico substituído con hidrocarburo es ácido
acético.

7. Procedimiento de la reivindicación 1, en donde
la base metálica es hidróxido de calcio.

20 8. Procedimiento de la reivindicación 1, en donde
el catalítico es acetato de calcio.

9. Procedimiento de la reivindicación 1, en donde
la mezcla de reacción contiene un alcohol monohídrico o
polihídrico alifático.

25 10. Procedimiento para preparar un fenato basco del
tipo de los de calcio el cual comprende la carbonatación
de una mezcla de reacción que incluye una base de calcio y
un compuesto fenólico de la clase que consiste de fenolsul-
furos substituídos con hidrocarburo y mezclas de por lo me-
30 nos 0,5 equivalente de dicho fenolsulfuro y compuestos suc-



1 cinicos que tienen por lo menos 6 átomos de carbono en el
hidrocarburo sustituyente; la mejora que comprende llevar a
cabo el procedimiento en presencia de cerca de QO_2 a cerca
de 0,20 equivalente por equivalente de base de calcio, de
5 un catalítico seleccionado de la clase que consiste de áci-
dos carboxílico que tienen hasta cerca de 10 átomos de
carbono y las sales metálicas de los mismos en las cuales
el metal es seleccionado de metales alcalinos, metales al-
calino-térreos, zinc y plomo.

10 11. Procedimiento de la reivindicación 10 en donde
el compuesto fenólico es un fenolsulfuro sustituido que
tiene por lo menos 6 átomos de carbono en el hidrocarburo
sustituyente.

15 12. Procedimiento de la reivindicación 11 en donde
el sustituyente hidrocarburo del fenolsulfuro sustituido
con hidrocarburo contiene de cerca de 10 a 125 átomos de
carbono alifático.

20 13. Procedimiento de la reivindicación 11, en don-
de el fenolsulfuro sustituido con hidrocarburo es un fenol
sulfuro sustituido con poli-isobuteno el cual contiene cer-
ca de 25 átomos de carbono.

25 14. Procedimiento para preparar un fenato de cal-
cio mediante la carbonatación de una mezcla de reacción
que comprende una base de calcio, un alcohol monohidrico
alifático y un fenolsulfuro sustituido con hidrocarburo
la mejora que comprende llevar a cabo el procedimiento en
presencia de una sal metálica de un ácido carboxílico que
tiene hasta 10 átomos de carbono alifático en donde el me-
tal es seleccionado de la clase que consiste de metales al-
30 calino, metales alcalino-térreos, zinc y plomo.



1 15. Procedimiento de la reivindicación 14, en don-
de el catalítico es acetato de calcio y la base metálica
es hidróxido de calcio.

5 16. Procedimiento de la reivindicación 15, en donde
el alcohol monohídrico alifático es metanol.

17. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN FENATO BASICO",

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de cincuenta y dos
páginas mecanografiadas.

Madrid, 4 de Octubre de 1.966

15 BERNARDO UNGRIA

P.P.

20

25

30