

334510

P.- 33.634

A 92807
U.S. 526.022
IJ (AMS)



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

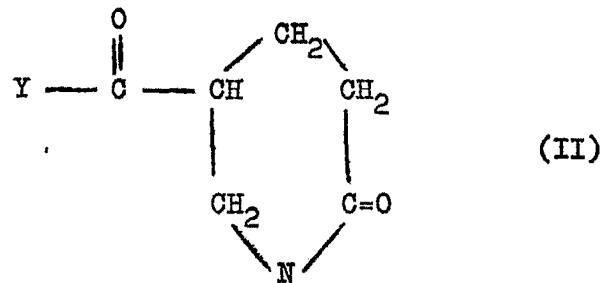
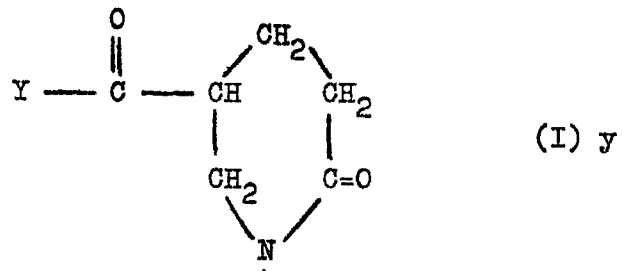
por VEINTE años

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

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES HETEROCICLICOS DE ANHIDRIDOS ALQUENIL SUCCINICOS"

Este invento concierne a esteres heterocíclicos de anhídridos alquenil succinicos. Concierne también a composiciones de aceites lubricantes y de aceites combustibles que contienen estos esteres heterocíclicos de anhídridos alquenil succinicos. Concierne además a un método para la preparación de estos esteres heterocíclicos de anhídridos alquenil succinicos.

Los compuestos del presente invento pueden ser representados por las siguientes fórmulas:



20

25

30

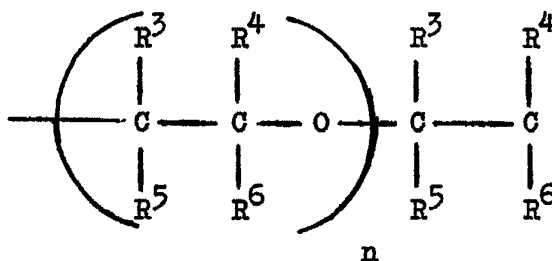
en las que R representa un radical alquenilo que contiene aproximadamente 30 a 200 átomos de carbono, lo que significa que tendrá un peso molecular de aproximadamente 400



a aproximadamente 3000, preferiblemente de aproximadamente 600 a 2500.

5 R^2 representa: (a) grupos alcohileno, alqueni-
leno o arileno con 2 a 25 átomos de carbono en los que al-
menos 2 átomos de carbono se combinan para formar una ca-
dena entre el átomo de nitrógeno de la piperidona y el
oxígeno de éter del grupo carboxilo y (b) grupos de poli-
(óxido de alcohileno) con la siguiente fórmula:

10



15

R^3 , R^4 , R^5 y R^6 representan hidrógeno, grupos
alcohilo de 1 a 4 átomos de carbono o grupos fenilo.

El símbolo n representa un número entre 1 y
25.

20

Y representa OR' , en que R' representa un al-
cohilo de 1 a 24 átomos de carbono; Y puede representar
también NQ_2 , en que Q representa hidrógeno o un alcohilo
de 1 a 24 átomos de carbono.

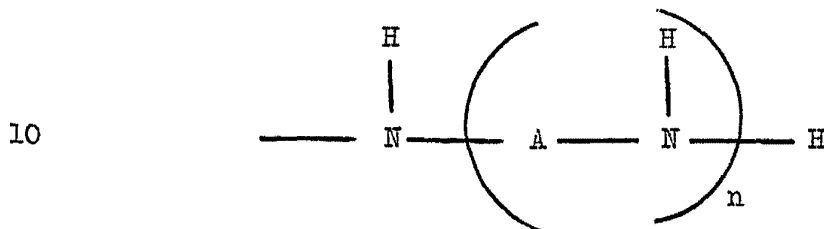
25

Y' representa XZ , en que Z es hidrógeno, alco-
hilo de 1 a 24 átomos de carbono, fenilo, alcohil-fenilo
en que el sustituyente alcohilo contiene un total de 1 a
8 átomos de carbono, naftilo, y fenil-alcohilo en que el
alcohilo contiene 1 a 8 átomos de carbono. Z es preferi-
blemente hidrógeno, alcohilo y fenil-alcohilo. También,
30 las realizaciones de alcohilo pueden contener grupos tio,



hidroxi o amino terciario en cualquier posición posible.
 X es un calcogeno que tiene un peso atómico de 16 a 32, es
 decir oxígeno o azufre; Y' puede representar también NQ_2 ,
 en que Q representa hidrógeno o un alcoholo de 1 a 10 áto-
 mos de carbono.

Además, Y o Y' pueden representar

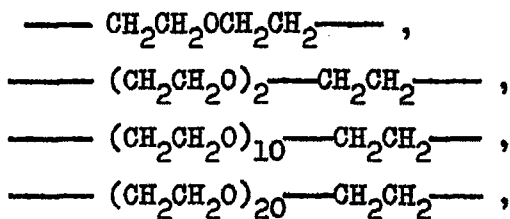


en que A es un grupo alcoholeno de 2 a 6 átomos de carbo-
 no y n es un número entero que tiene un valor entre 1 y
 10. Aunque se ha indicado en este caso por razones de con-
 15 veniencia que la unión del grupo Y o Y' tiene lugar en el
 átomo de nitrógeno terminal, resultará evidente a un téc-
 nico en la materia que dicha unión podría tener lugar en
 cualquier átomo de nitrógeno a lo largo de la cadena de
 20 polialcoholeno poliamina.

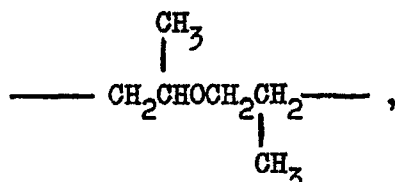
Grupos R^2 típicos representativos del grupo
 (a) son etileno, butileno, hexileno^o octileno, decileno,
 tetradecileno, octadecileno, 1-metiletileno, 1,2-dimetil
 25 etileno, 1-propil etileno, 1-octil etileno, 1-octadecil
 etileno, trimetileno, octametileno, eicosametileno, 1-fe-
 nil etileno, 1-(4-but-2-enil)-etileno, 3-hexenileno,
 1,4-fenileno y 1,4-xilileno.

Grupos R^2 típicos representativos del grupo
 (b) son los siguientes:

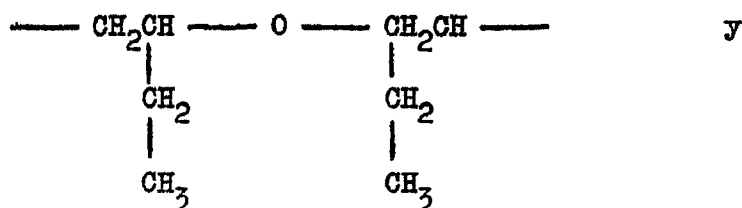
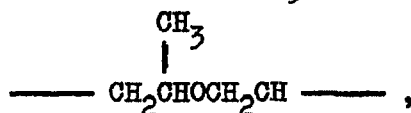
17.4.67.



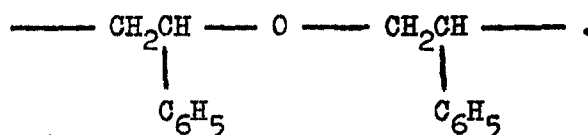
5



10



15



20

R' representa típicamente metilo, etilo, propilo, butilo, hexilo, octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, octadecilo y eicosilo.

25 Típicamente, cuando Y o Y' representan NQ_2 , una o ambas realizaciones o significados representados por el símbolo Q pueden ser hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, hexilo, octilo y decilo.

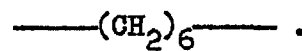
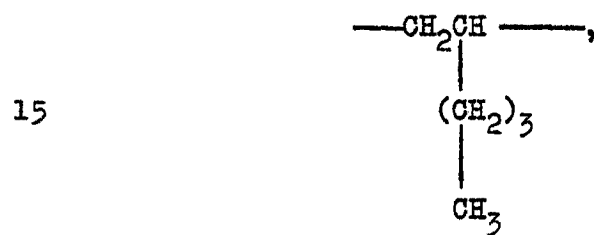
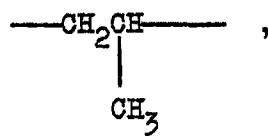
30 Z representa típicamente hidrógeno, metilo, etilo, butilo, ciclopentilo, ciclohexilo, octilo, dodecilo, octadecilo, tetracosilo, fenilo, tolilo, butil-fenilo,



xililo, dibutil-fenilo, naftilo, bencilo, fenil-butilo,
fenil-hexilo, hidroxietilo, hidroxipropilo, hidroxibuti-
lo, dimetil-amino-etilo, dietil-amino-etil, dietil-amino-
butilo, dipropilamino-hexilo, etil-tio-etilo y butil-tio-
5 -etilo.

X representa oxígeno o azufre.

A representa típicamente



El grupo R se obtiene polimerizando una olefi-
na que contiene 2 a 18 átomos de carbono, preferiblemente
a 2 a 8 átomos de carbono, por polimerización por adición
a partir de olefinas sustancialmente puras. Estas olefi-
nas pueden ser gaseosas o líquidas bajo condiciones norma-
les y frecuentemente se obtienen del craqueo de petróleo
y de otros hidrocarburos. Las fracciones que contienen hi-
drocarburos de cadena abierta olefinicamente insaturados
están fácilmente disponibles con un amplio margen de pe-
30



5 sos moleculares y se derivan de olefinas de 2 a 18 átomos de carbono. Las olefinas preferidas son las que tienen de 2 a 8 átomos de carbono, dándose particular interés a las olefinas que contienen 4 átomos de carbono. Se prefiere, desde luego, emplear olefinas relativamente puras de las que se han eliminado el azufre, los compuestos cíclicos y otras impurezas.

10 Se pueden utilizar mezclas de diversas olefinas, desde etileno a octadeceno u olefinas individuales, según se desee. Se pueden utilizar ventajosamente mezclas de olefinas específicas, desde etileno a penteno. Particularmente ventajosas para los presentes fines son mezclas de los diversos butenos. Los butenos más comúnmente utilizados comprenden miembros de cadena recta y de cadena ramificada. Es también posible, y frecuentemente deseable, emplear un isómero particular, tal como isobutileno; pero, para los fines de este invento, no es esencial la separación o aislamiento de isómeros particulares. Así, las mezclas fácilmente disponibles para la industria química, son especialmente útiles para los fines del presente invento. Los polímeros olefínicos empleados como materiales de partida varían entre líquidos bastante flúidos y líquidos bastante viscosos a las temperaturas normales.

25 Polímeros olefínicos típicos son los preparados a partir de etileno, propileno, isobuteno, 1-buteno, 2-buteno, 1-penteno, 2-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 2-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 2-dodeceno y 1-octadeceno.

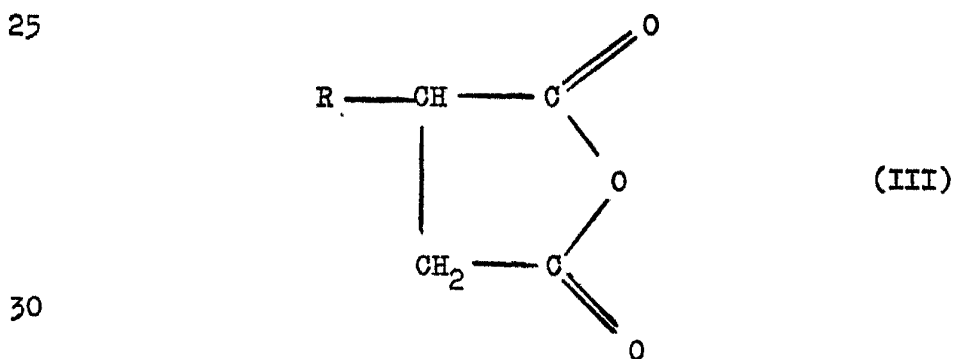
30 Aunque el grupo R ha sido presentado en la estructura como unido a un átomo de carbono específico en lo que se refiere a las fórmulas (I) y (II), los técnicos



en la materia comprenderán que el grupo R puede estar situado sobre el otro átomo de carbono que está en posición alfa con respecto al otro grupo carbonilo. El grupo R entra en la molécula implicada por una reacción que comprende anhidrido maleico y por ello podría estar unido a cualquiera de los átomos de carbono en posición alfa con relación al grupo carboxilo. Este invento abarca totalmente este aspecto.

La poliolefina es hecha reaccionar primeramente con anhídrido maleico a temperaturas desde aproximadamente 200 a 250°C durante un período de aproximadamente 6 a 16 horas, según se desee. El anhídrido maleico es utilizado en exceso, preferiblemente en aproximadamente 1,5 a 3 veces la cantidad estequiométrica. La utilización de anhídrido maleico en exceso tiende a hacer máximos los rendimientos. La poliolefina reacciona con anhídrido maleico para formar un derivado de anhídrido succínico que puede ser separado del anhídrido maleico en exceso por destilación en vacío o por tratamiento similar. El producto puede ser diluido con xileno o con un disolvente similar, y ser filtrado.

Los compuestos del presente invento se preparan haciendo reaccionar un anhídrido succínico olefínico de la fórmula:



26 MAR



Se emplea preferiblemente el reaccionante de las fórmulas IV o V en cantidades que corresponden al producto deseado, de monoéster de fórmula (I), o de diéster de fórmula (II). Tal como comprenderán los técnicos en la materia, se pueden obtener en algunos casos mezclas de productos. Estas son útiles para los presentes fines y están abarcados dentro del alcance de este invento.

Al final de la reacción, el xileno, u otro disolvente apropiado que haya sido empleado durante la reacción, es eliminado, preferiblemente por separación, y el producto está dispuesto entonces para ser añadido a un aceite lubricante o combustible.

Realizaciones típicas del reaccionante (IV) incluyen: N- $\sqrt{2}$ -hidroxipropil-5-carbometoxi-2-piperidona; N-hidroxietil-5-carboetoxi-2-piperidona; N-2-hidroxietil-5-carbobutoxi-2-piperidona; N-hidroxietil-5-carbododecoxi-2-piperidona; N-hidroxietil-5-carboeicosil-2-piperidona; N-2-hidroxietil-5-N-metilcarbamil-2-piperidona; N-2-hidroxietil-5-N-n-butylcarbamil-2-piperidona, N-3-hidroxipropil-5-N-n-octylcarbamil-2-piperidona, N- $\sqrt{2}$ -hidroxidecaetoxietil-5-N-t-octil carbamil-2-piperidona, N- $\sqrt{1}$ -metil-2-hidroxipropil-5-N-metil carbamil-2-piperidona; N-(2-hidroxidecil)-5-N,N-dimetilcarbamil-2-piperidona y N- $\sqrt{2}$ -hidroxietil-5-N-t-octil carbamil-2-piperidona.

Realizaciones típicas del reaccionante (V) incluyen amoniaco, metil amina, etil amina, t-butil amina, t-octil amina, octadecil amina, dimetil amina, dietil amina, dibutil amina, didodecil amina, anilina, naftil-amina, fenil-butyl-amina, dietil-amino-etanol, dibutil-amino-hexanol, etil-tio-etanol, butyl-tio-etanol, octil tio-octanol,



óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, metanol, etanol, butanol, ciclohexanol, octanol, dodecanol, tetradecanol y octadecanol.

Los compuestos de este invento son útiles como dispersantes en sistemas de aceites lubricantes y de combustibles. Pueden ser utilizados en el margen de aproximadamente 0,005 a 15% en peso de la composición de aceite o de combustible y pueden ser incorporados en ella de acuerdo con técnicas normalizadas. En combustibles, el margen es de 0,005 a 5%, preferiblemente de 0,01 a 2%, en peso de la composición de combustible. En lubricantes, el margen es de 0,1 a 15%, preferiblemente de 0,1 a 10%, en peso de la composición de lubricante. Los compuestos del presente invento, evaluados de acuerdo con varios ensayos conocidos, muestran una actividad sobresaliente como dispersantes. Son particularmente valiosos los que corresponden a la fórmula (II).

Se ha comprobado que bajo algunas condiciones de trabajo se acumularán cantidades variables de agua entre caliente y moderadamente caliente, la cual a su vez hidroliza en extensión variable la porción de piperidona de la molécula. Esto no interfiere con las valiosas propiedades anteriormente descritas.

Seguidamente se describen algunos de los ensayos normalizados empleados para evaluar los compuestos de este invento:

Ensayo V de Secuencia MS de Servicio API. Este ensayo evalúa las características dispersantes de lodos o sedimentos de un lubricante bajo condiciones de trabajo a temperaturas bajas y medias. Un motor Lincoln-Mercury de



6035 cm³ de desplazamiento y de 8 cilindros es hecho funcionar bajo las condiciones descritas en ASTM Special Technical Publication núm. 315, publicada por la American Society for Testing and Materials, 1916 Race Street, Filadelfia, Pa. 19.103.

Al final de 192 horas de trabajo, el motor es desmontado y evaluado o calificado en cuanto a los depósitos de lodo. Las 8 partes evaluadas o calificadas en cuanto al lodo (Calidad CRC, 10 = limpio), son: el conjunto de balancines, la placa de tapa de balancines, la placa de tapa de empujadores, el filtro de aceite, la bandeja de aceite, la placa de válvulas, la cámara de empujadores y la tapa del mecanismo de distribución del encendido.

Ensayo V-A de Secuencia MS de Servicio API.

Este ensayo evalúa las características dispersantes de lodos de un lubricante bajo condiciones de trabajo a temperaturas bajas y medias. Un motor de ensayo de aceite de un único cilindro es hecho funcionar bajo las condiciones descritas en ASTM Special Technical Publication núm. 315, publicada por la American Society for Testing and Materials, 1916 Race Street, Filadelfia, Pa. 19.103.

El motor puede ser evaluado o calificado en cualquier momento en el curso del ensayo. Las 7 partes evaluadas o calificadas en cuanto al lodo (Calidad CRC, 10 = limpio) son el conjunto de balancines, la placa de tapa de balancines, la placa de válvulas, la tapa del mecanismo de distribución del encendido, la placa de tapa de empujadores, la cámara de empujadores y la bandeja de aceite.

Ensayo de Coquizador de Panel. - Este ensayo



está descrito en los registros del Quinto Congreso Univer
sal del Petróleo (1959) en un artículo de R.M. Jolie
"Laboratory Screening Test for Lubricating Oil, Detergents
and Dispersants". Una muestra de un compuesto a ensayar
5 es disuelta en un aceite neutro extraído con disolvente
Mid-Continent de 170 SSU (Segundos Saybolt Universal) que
contiene 1% de un dialcohol-ditio-fosfato de zinc térmica
mente inestable. La mezcla es colocada en un carter calen
tado y es proyectada o salpicada contra un panel calenta
do mantenido a 299°C durante 2 horas. La ganancia en peso
10 del panel es determinada y comparada con la del aceite
sin el compuesto de ensayo.

Ensayo de bomba Sundstrand.- En este ensayo
para aceites combustibles destilados, 1 litro de aceite
15 combustible que contiene 4 g de lodo sintético es tratado
con el aditivo. El aceite es hecho circular durante 1 ho
ra a través de una bomba de quemador de aceite Sundstrand
que contiene una alcachofa de aspiración de 149 micras de
abertura de malla. El depósito de lodo es recogido y pesa
do (Nelson, Osterhaut and Schwindeman, Ind. Eng. Chem.,
20 48, 1892 (1956)).

Tal como comprenderán fácilmente los técnicos
en la materia, los combustibles considerados son combusti
bles destilados que hierven entre 24 y 399°C, que inclu
25 yen gasolinas, así como combustibles para motores de cho
rro y Diesel, y aceites para hornos o estufas. Los presen
tes compuestos son particularmente útiles en combustibles
que hirven hasta a aproximadamente 315°C, es decir gasoli
nas normales y combustibles para motores de chorro.

30 Las composiciones lubricantes de este invento



pueden estar basadas en aceites minerales o en lubricantes sintéticos. Los aceites minerales pueden variar dentro de un amplio margen de viscosidad, por ejemplo de 1 a 25 centistokes a 99°C. Estos aceites pueden ser de naturaleza nafténica o parafínica o pueden ser de diversas mezclas. Pueden ser destilados o mezclas de aceites neutros y de aceites de gran viscosidad. Los lubricantes pueden estar espesados o gelificados y pueden ser utilizados como grasas, si se desea. El aceite puede variar entre aceites para husillos (o lubricantes muy flúidos) o aceites hidráulicos y aceites para motores alternativos para aviación. Estos incluyen aceites para motores de combustión de encendido por chispa y para motores de encendido por compresión, variando entre las calidades identificadas como S.A.E. 5 a S.A.E. 50. Están incluidos también otros tipos de lubricantes tales como los flúidos hidráulicos y los flúidos de transmisión automática.

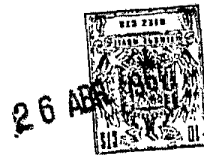
Los lubricantes sintéticos incluyen esterres tales como adipatos, azelatos o sebacatos de dioctilo, dinonilo, o isodecilo, polieteres y siliconas. Cuando se considera la utilización como flúidos hidráulicos, los esterres de fosfato están incluidos como una base de composición.

En las presentes composiciones, se puede utilizar también como una base de composición un flúido de transmisión, un flúido hidráulico, un aceite para engranajes o una grasa.

En las composiciones de este invento se pueden utilizar uno o varios otros aditivos tales como antioxidantes, agentes antiespumantes, agentes conyra la corro



sión, agentes contra la abrasión, detergentes de servicio pesado, reductores del punto de congelación, mejoradores del índice de viscosidad, u otros tipos de aditivos. Por ejemplo, se pueden emplear uno o varios de los ditiofosfatos, tales como dialcohol-ditiofosfatos de zinc, de bario o de níquel, aceites sulfurizados, tales como aceite de esperma de ballena sulfurado y terpenos sulfurados, fenoles, sulfuros, alcohol-aril-sulfonatos, petróleo-sulfonatos, ya sean normales o con reserva alcalina, tales como petróleo-sulfonatos de calcio, de bario o de estroncio, polímeros y copolímeros de acrilatos, metacrilatos, itaconatos o fumaratos de alcohol o carboxilatos de vinilo y mezclas de estos, copolímeros de esterés acrílicos y de compuestos de monovinilideno polares tales como N-vinil-2-pirrolidinona, vinil piridinas acrilatos o metacrilatos de amino-alcohol, o ésteres de polietileno glicol acrílicos, polibutenos, condensados de alcohol fenol y de óxidos de alcoholeno, anhídridos alquénil succínicos, diversas siliconas y alcohol- o aril-fosfatos tales como fosfatos de tricresilo. Se pueden utilizar también 4,4'-metileno-bis-2,6-di-ter-butil fenol, trialcohol fenoles, tris (dimetil amino metil)-fenol, fenotiazina, naftil aminas, N'-sec-butil-N,N-dimetil-p-fenileno-diamina, alcohol fenatos de metal alcalino térreo, salicilatos de metal alcalino térreo, fenil-estearato de calcio, alcohol-aminas, especialmente alcohol aminas de C₁₂ a C₂₄, aminas cíclicas, alcohol- y aril-imidazolinás y anhídridos alquénil succínicos hechos reaccionar con aminas después con compuestos de boro, tales como óxido de boro, halogenuros de boro y esterés de boro.



Se puede utilizar un lubricante para turbopropulsores mezclando los compuestos de este invento con sebacato de di-2-etilhexilo y una mezcla de poliesteres formados condensando 2-etil-1,3-hexanodiol y ácido sebácico para obtener los poliesteres con 2-etil-hexanol, existiendo un promedio de aproximadamente 3 unidades de glicol por molécula. Esta composición puede contener también antioxidantes, estabilizadores u otros aditivos útiles.

Los compuestos, composiciones y métodos del presente invento pueden ser comprendidos más completamente con ayuda de los siguientes ejemplos que se ofrecen a título de ilustración y no a título de limitación.

Ejemplo 1.

Una mezcla de 205 g de anhídrido polibutenil-succínico que tiene un contenido en anhídrido de 0,488 milimoles/gramo, (preparado a partir de anhídrido maleico y de polibuteno de peso molecular 1300), 23,8 g de N-hidroxi-2-etil-5-carboetoxi-2-piperidona y 50 g de xileno, es calentada en un recipiente de reacción entre 90 y 100°C durante 3 horas con agitación. Al final de este período de tiempo, la mezcla resulta transparente y un análisis de infrarrojos demuestra la desaparición de las bandas de anhídrido, indicando la conversión completa en el semi (éster ácido). El producto final es aislado por separación en vacío del disolvente a 100°C y filtración.

En el Ensayo de Coquizador de Panel, una mezcla que contiene 1,5% del anterior producto da un peso de depósito de 38 mg. El mismo aceite sin el aditivo da un peso de depósito de 322 mg.

30
17.4.67.



En el Ensayo de Bomba Sundstrand con 0,015 g en 100 ml de aceite, el peso de lodo es de 6 mg, mientras que el aceite sin ningún aditivo da 240 mg.

5 1,5 partes del anterior producto son mezcladas con 1 parte de un dialcohol-ditiofosfato de zinc comercial en 97,5 partes de un aceite neutro extraído con disolvente Mid Continent de 170 SUS. La viscosidad de esta mezcla es de 6,03 centistokes a 99°C y de 40,23 centistokes a 38°C, con un índice de viscosidad de 104. Esta
10 mezcla es evaluada en el Ensayo V-A de Secuencia, dando una calificación de lodo de 62,8 al final de 75 horas de trabajo de motor (70,0 = limpio). El valor para el aceite de referencia solo es de 40,2.

15 Ejemplo 2

Una mezcla de 217,3 g de anhídrido polibutenil-succinico que tiene un contenido en anhídrido de 0,488 milimoles/g (preparado a partir de anhídrido maleico y polibuteno de peso molecular 1300), 46,4 g de N-hidroxietil
20 -5-carboetoxi-2-piperidona y 75,0 g de xileno, es cargada en un recipiente de reacción equipado con un condensador de reflujo y un separador de agua, y es calentado con agitación entre 150 y 160°C durante 5 horas. Al final de este período de tiempo, la cantidad teórica de agua (1,9
25 ml) correspondiente a un 100% de formación de diester es recogida en el separador de agua. La solución es filtrada y el disolvente volátil es eliminado calentando en un evaporador rotativo a 160°C y a 0,25 mm de Hg, durante 2 horas. El producto es un líquido viscoso de color ambar oscuro.
30 ro. Porcentaje de nitrógeno encontrado = 1,30 (teórica =



1,26).

Una cantidad igual de aceite neutro 100 SSU es añadida al anterior producto. Se añade 2% en peso de un gel de sílice para eliminar el material insoluble en aceite. La mezcla es agitada durante 1 hora a 120°C, seguido por filtración para eliminar los productos sólidos.

En el Ensayo de Coquizador de Panel, una mezcla que contiene 3% del producto anterior da un peso de depósito de 53 mg. El mismo aceite sin el aditivo da un peso de depósito de 322 mg.

En el Ensayo de Bomba Sundstrand a 0,03 g en 100 ml de aceite, el peso de lodo es de 7 mg, mientras que el aceite sin ningún aditivo da 240 mg.

3 partes del producto anterior son mezcladas con 1 parte de un dialcohol ditiofosfato de zinc comercial y 6 partes de un mejorador comercial del índice de viscosidad en 90 partes de un aceite neutro extraído con disolvente Mid-Continent 170 SSU. La viscosidad de esta mezcla es de 11,54 centistokes a 99°C y de 62,71 centistokes a 38°C con un índice de viscosidad de 148. El punto de congelación ASTM es de -37°C. Esta mezcla es evaluada en el Ensayo V-A de Secuencia, dando una calificación de lodo de 67,5 al final de 75 horas de trabajo del motor. (70,0 = limpio). El valor para el aceite de referencia solo es de 40,2.

2 partes del anterior producto son mezcladas con 1 parte de fenotiazina y 1 parte de fosfato de tricresilo en 96 partes de sebacato de bis-2-etilhexilo. El fluido es ensayado en el Ensayo de Coquizador de Panel a 371°C prescrito en la norma para aceites lubricantes pa-



ra motores de turbina de aviación MIL-L-007808F. El peso de depósito es de 120 mg. El mismo lubricante sin el producto de este ejemplo da un peso de depósito de 305 mg.

Ejemplo 3

5

Una mezcla de 139 g de anhídrido polibutenil succinico con un contenido en anhídrido de 0,72 milimoles/g (preparada a partir de anhídrido maleico y polibuteno de peso molecular 950), 103 g de N-(2-hidroxi-propil)-5-carbometoxi-2-piperidona y 25 g de xileno, es hecha reaccionar de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 2. Cuando se ha recogido la cantidad teórica de agua para la formación del diester, la solución es filtrada y sometida a separación para dar un líquido viscoso de color ambar oscuro. El material tiene una acidez de 0,02 milimoles/g, indicando una conversión esencialmente completa en el diester.

10

15

20

En el Ensayo de Coquizador de Panel, una mezcla que contiene 1,5% del anterior producto da un peso de depósito de 43 mg. El mismo aceite sin el aditivo da un peso de depósito de 322 mg.

En el Ensayo de Bomba Sundstrand con 0,015 g en 100 ml de aceite, el peso de lodo es de 53 mg, mientras que el aceite sin ningún aditivo da un depósito de 230 mg.

25

Ejemplo 4

Una mezcla de 362 mg de anhídrido polibutenil succinico con un contenido en anhídrido de 0,276 milimoles/g (preparada a partir de anhídrido maleico y de polibuteno con peso molecular de 2200), 43,6 g de N-2-hidro-

30



xietil-5-carbobutoxi-2-piperidona y 150 g de xileno, es hecha reaccionar de acuerdo con las condiciones descritas en el Ejemplo 2 de tal manera que la cantidad teórica de agua es separada por destilación en el azeotropo con xileno. El producto, después de ser separado de sus componentes volátiles y filtrado, tiene una acidez de 0,03 milimoles/g.

En el Ensayo de Coquizador de Panel, una mezcla que contiene 1,5% del anterior producto da un peso de depósito de 20 mg. El mismo aceite sin el aditivo da un peso de depósito de 322 mg.

En el Ensayo de Bomba Sundstrand con 0,015 g en 100 ml de aceite, el peso de lodo o de depósito es de 23 mg, mientras que el aceite sin ningún aditivo da 240 mg.

15

Ejemplo 5

A una muestra de 418 g del anhídrido polibutenil succinico descrito en el Ejemplo 1 se añaden 119 g de N-2-hidroxi-etoxietil-5-carboetoxi-2-piperidona y 150 g de xileno. Los reaccionantes son calentados durante 15 horas a 140°C, de manera que se recoge un mol de agua por mol de anhídrido en el azeotropo de xileno y agua. La mezcla de reacción es entonces separada de los componentes volátiles bajo presión reducida y es filtrada para dar un líquido viscoso de color ambar oscuro - porcentaje de nitrógeno = 1,28 (teoría = 1,33).

25

En el Ensayo de Coquizador de Panel, una mezcla que contiene 1,5% del anterior producto da un peso de depósito de 62 mg. El mismo aceite sin el aditivo da un peso de depósito de 322 mg.

30



En el Ensayo de Bomba Sundstrand con 0,015 g en 100 ml de aceite, el peso de lodo es de 22 mg, mientras que el aceite sin ningún aditivo da 240 mg.

Ejemplo 6

5

Una mezcla de 382 g de anhídrido polibutenil succinico que tiene un contenido en anhídrido de 0,546 milimoles/g, (preparada a partir de anhídrido maleico y de polibuteno de peso molecular 1300), 42,5 g de N-hidroxietil-5-N-metil carbamil-2-piperidona y 100 g de xileno, es calentada con agitación entre 90 y 100°C hasta que una muestra demuestra la completa desaparición de las bandas de anhídrido en el infrarrojo (aproximadamente 3 horas). El producto final es obtenido separando el disolvente bajo presión reducida a 100°C.

15

En el Ensayo de Coquizador de Panel, una mezcla que contiene 1,5% del anterior producto da un peso de depósito de 76 mg. El mismo aceite sin el aditivo da un peso de depósito de 322 mg.

20

En el Ensayo de Bomba Sundstrand con 0,015 g en 100 ml de aceite, el peso de lodo es de 43 mg, mientras que el aceite sin ningún aditivo da 225 mg.

Ejemplo 7

25

A una muestra de 382 g del anhídrido polibutenil succinico descrito en el Ejemplo 1, se añaden 84,9 g de N-2-hidroxietil-5-N-metil carbamil-2-piperidona y 50 g de xileno. Los reaccionantes son puestos en reflujo con agitación durante 8 horas a 135°C, después de cuyo período se recoge la cantidad teórica de agua en el azeotropo de

30



xileno-agua. El producto, después de haber sido separado de componentes volátiles y filtrado, tiene un contenido en nitrógeno de 2,57% (teoría = 2,75%).

5 En el Ensayo de Coquizador de Panel, una mezcla que contiene 1,5% del anterior producto da un peso de depósito de 155 mg. El mismo aceite sin el aditivo da un peso de depósito de 322 mg.

10 En el Ensayo de Bomba Sundstrand con 0,015 g en 100 ml de aceite, el peso de lodo es de 3 mg, mientras que el aceite sin ningún aditivo da 240 mg.

15 1,4 partes del anterior producto son mezcladas con 1 parte de un dialcohol ditiofosfato de zinc comercial y 6 partes de un mejorador comercial del índice de viscosidad en 91,6 partes de un aceite neutro extraído con disolventes Mid-Continent 170 SSU. La viscosidad de esta mezcla es de 11,14 centistokes a 99°C y de 60,36 centistokes a 38°C con un índice de viscosidad de 148. El punto de congelación ASTM es de -37°C. Esta mezcla es evaluada en el Ensayo V-A de Secuencia, dando una calificación de lodo de 68,6 al final de 75 horas de trabajo del motor (70,0 = limpio). El valor para el aceite de referencia sólo es de 40,2.

25 4 partes del anterior producto (Ejemplo 7) son mezcladas con 0,7 partes de 4,4'-metileno bis (2,6-di-t-butil fenol), 1,0 partes de fosfato de tricresilo, 0,3 partes de aceite de esperma de ballena sulfurado, y 5 partes de un mejorador comercial de índice de viscosidad, en 89 partes de un aceite neutro extraído con disolvente Mid-Continent 170 SSU. La viscosidad de esta mezcla es de 30 11,03 centistokes a 99°C y de 67,92 centistokes a 38°C



con un índice de viscosidad de 139. Su punto de congelación ASTM es de -40°C . Esta mezcla es evaluada en el Ensayo V de Secuencia. La calificación de lodo al final de 192 horas es de 43,6 (50,0 = limpio). El valor obtenido sin el anterior producto es de 20,8.

Ejemplo 8

Una mezcla de 223 g de anhídrido polibutenil succinico (utilizado en el Ejemplo 1), 52,3 g de N-2-hidroxi etil-5-N-n-butyl carbamil-2-piperidona y 100 g de xileno es puesta en reflujo con agitación a 140°C durante 8 horas. Al final de este tiempo, se ha recogido la cantidad teórica de agua (2,0 ml). El disolvente es separado por destilación en vacío y el producto viscoso de color ambar oscuro es filtrado - porcentaje de nitrógeno = 2,37 (teoría = 2,42) - acidez = 0,02 milimoles/g.

En el Ensayo de Coquizador de Panel, una mezcla que contiene 1,5% del anterior producto da un peso de depósito de 50 mg. El mismo aceite sin el aditivo da un peso de depósito de 322 mg.

En el Ensayo de Bomba Sundstrand con 0,015 g en 100 ml de aceite, el peso de lodo es de 4 mg, mientras que el aceite sin ningún aditivo da 230 mg.

1,5 partes del anterior producto son mezcladas con 1 parte de un dialcohol ditiofosfato de zinc comercial y 6 partes de un mejorador de índice de viscosidad comercial en 91,5 partes de un aceite neutro extraído con disolvente Mid-Continent 170 SSU. La viscosidad de esta mezcla es de 11,09 centistokes a 99°C y de 61,06 centistokes a 38°C con un índice de viscosidad de 147. El



punto de congelación ASTM es de -37°C . Esta mezcla es evaluada en el Ensayo V-A de Secuencia, dando una calificación de lodo de 68,5 al final de 75 horas de funcionamiento del motor (70,0 = limpio). El valor para el aceite de referencia sólo es de 40,2.

5

En un segundo ensayo de motor, 1,5 partes del anterior producto son mezcladas con 1 parte de un dialcól ditiofosfato de zinc comercial, 6 partes de un mejorador del índice de viscosidad comercial y 2 partes de un sulfonato de calcio básico (11,5% de Ca, índice de base = 300) en 89,5 partes de un aceite neutro extraído con disolvente Mid-Continent 170 SSU. La viscosidad de esta mezcla es de 11,47 centistokes a 99°C y de 62,49 centistokes a 38°C con un índice de viscosidad de 148. Esta mezcla es evaluada en el Ensayo V-A de Secuencia, dando una calificación de lodo al final de 75 horas de funcionamiento del motor de 69,2 (70,0 = limpio). El valor para el aceite de referencia sólo es de 40,2.

10

15

4 partes del anterior producto son mezcladas con 5 partes del aditivo comercial para fluido de transmisión automática, lubrizol 280, y 4,5 partes del aditivo mejorador del índice de viscosidad comercial en 86,5 partes de un aceite de base con un índice de viscosidad 95 y una viscosidad de 4,0 centistokes a 99°C . La mezcla resultante tiene una viscosidad de 7,5 centistokes a 99°C .

20

25

La mezcla es ensayada bajo las condiciones del Método de Ensayo Federal 5308 a 149°C . Al final de 300 horas, el ensayo de mancha de papel muestra que el lodo se ha dispersado. Un ensayo similar sobre un fluido sin el anterior producto falla al final de 72 horas.

30



Ejemplo 9

Una mezcla de 410 g del anhídrido polibutenil succínico utilizado en el Ejemplo 1, 57,6 g de N-3-hidroxi propil-5-N-n-octil carbamil-2-piperidona y 100 g de xileno, es puesta en reflujo con agitación a 150°C hasta que se recoge la cantidad teórica de agua en el azeotropo con xileno. El producto es aislado separando por destilación el disolvente a presión reducida y filtrando. Contenido en ácido = 0,05 miliequivalentes/g.

En el Ensayo de Coquizador de panel, una mezcla que contiene 1,5% del anterior producto da un peso de depósito de 64 mg. El mismo aceite sin el aditivo da un peso de depósito de 322 mg.

En el Ensayo de Bomba Sundstrand con 0,015 g en 100 ml de aceite, el peso de lodo es de 56 mg, mientras que el aceite sin ningún aditivo da 240 mg.

Ejemplo 10

Una mezcla de 205 g del anhídrido polibutenil succínico, utilizado en el Ejemplo 1, 67 g de N-(2-hidroxidecaetoxietil)-5-N-t-octilcarbamil-2-piperidona y 150 g de xileno es calentada a 175°C con agitación hasta que cesa el desprendimiento de agua en el azeotropo de xileno y agua. El producto, después de ser despojado de disolventes y filtrado, tiene un contenido en ácido libre de 0,10 milimoles/g indicando una conversión casi completa en el diéster.

En el Ensayo de Coquizador de panel, una mezcla que contiene 1,5% del anterior producto da un peso de depósito de 127 mg. El mismo aceite sin el aditivo da un



peso de depósito de 322 mg.

En el Ensayo de Bomba Sundstrand con 0,015 g en 100 ml de aceite, el peso de lodo es de 160 mg, mientras que el aceite sin ningún aditivo da 240 mg.

5

Ejemplo 11

Una mezcla de 172 g de anhídrido polipropenil succinico con un contenido en anhídrido de 0,581 milimoles/g (preparado a partir de anhídrido maleico y polipropileno de peso molecular 800), 19,0 g de N-2-hidroxiethyl-5-carboetoxi-2-piperidona y 50 g de xileno es calentada con agitación a 100°C durante 4 horas. Al final de este período de tiempo, la mezcla pasa a ser una solución transparente y un análisis de infrarrojos indica la completa desaparición de las bandas de anhídrido. El disolvente es separado a 100°C bajo presión reducida y el producto es filtrado. La acidez es de 0,55 milimoles/g, indicando una completa conversión en el monoéster.

10

15

20

25

30

En el Ensayo de Coquizador de Panel, una mezcla que contiene 1,5% del anterior producto da un peso de depósito de 29 mg. El mismo aceite sin el aditivo da un peso de depósito de 322 mg.

En el Ensayo de Bomba Sundstrand con 0,015 g en 100 ml de aceite, el peso de lodo es de 17 mg, mientras que el aceite sin ningún aditivo da 240 mg.

Ejemplo 12

Se prepara la semi-ácido amida de anhídrido polipropenil succinico y metil amina mezclando 460 g de anhídrido polipropenil succinico (con un contenido en an-

30



5 hidrido de 0,435 milimoles/g, preparado a partir de anhídrido maleico y polipropileno de peso molecular 1120), 15 g de t-butil amina y 75 g de benceno a 75°C durante 8 horas. Un espectro infrarrojo de una muestra de este producto no demuestra ningún contenido en anhídrido, y el contenido en ácido libre es de 0,40 milimoles/g (teoría = 0,42).

10 La ester-amida es preparada añadiendo 40,6 g de N-(1-metil-2-hidroxipropil)-5-N-metil carbamil-2-piperidona y 150 g de xileno, al anterior producto de reacción y calentando a 150°C durante 8 horas, eliminado el agua de reacción en el azeotropo de xileno. El disolvente y los componentes volátiles son eliminados separando bajo presión reducida. El producto, después de filtrar, tiene una acidez de 0,07 milimoles/g.

15 En el Ensayo de Coquizador de Panel, una mezcla que contiene 1,5% del anterior producto da un peso de depósito de 136 mg. El mismo aceite sin el aditivo da un peso de depósito de 322 mg.

20 En el Ensayo de Bomba Sundstrand con 0,015 g en 100 ml de aceite, el peso de lodo es de 16 mg, mientras que el aceite sin ningún aditivo da 240 mg.

Ejemplo 13.

25 La semi(ácido-amida) de anhídrido polioctenil succinico y de dimetilamina es preparada mezclando 504 g de anhídrido polioctenil succinico (contenido en anhídrido = 0,397 milimoles/g, preparado a partir de anhídrido maleico y poli-1-octeno de peso molecular 1800) y 9,0 g de dimetil amina en un autoclave, y es calentada entre 60
30 y 70°C durante 4 horas. El producto no posee picos o máxi



mos de anhídrido en el infrarrojo, indicando una completa reacción para obtener el amida-ácido. Este es convertido en la ester-amida calentando a 150°C durante 8 horas con 60,2 g de N-(2-hidroxidecil)-5-N,N-dimetil carbamil-2-piperidona y 150 g de xileno. Cuando cesa el desprendimiento de agua en el azeotropo con xileno, el producto es despojado de componentes volátiles a presión reducida y es filtrado. Tiene un índice de ácido de 0,05 milimoles/g, indicando una conversión casi completa en la ester-amida.

5

Ejemplo 14

10

El amida-ácido del anhídrido polioctenil succinico y de t-octil amina es preparado mezclando 252 g de anhídrido polioctenil succínico utilizado en el Ejemplo 13, 129 g de t-octil amina y 50 g de benceno a 120°C durante 6 horas. Al final de este período de tiempo, las bandas de infrarrojos debidas al anhídrido desaparecen, mostrando así una reacción completa. Este es convertido en una ester-amida calentando con agitación a 170°C durante 10 horas con 37,3 g de N-(2-hidroxi-2-fenil etil)-5-N-t-octil carbamil-2-piperidona y 100 g de xileno. Al final de este período de tiempo, cesa el desprendimiento del agua de reacción y los componentes volátiles son separados bajo presión reducida y el producto es filtrado. La acidez es de 0,04 milimoles/g.

15

20

25

En el Ensayo de Coquizador de Panel, una mezcla que contiene 1,5% del anterior producto da un peso de depósito de 157 mg. El mismo aceite sin el aditivo da un peso de depósito de 322 mg.

30

En el Ensayo de Bomba Sundstrand con 0,015 g



en 100 ml de aceite, el peso de lodo es de 86 mg, mientras que el aceite sin ningún aditivo da 240 mg.

Ejemplo 15

5 Una mezcla de 470 g de anhídrido polibutenil succinico con un contenido en anhídrido de 0,237 milimoles/g (preparada a partir de anhídrido maleico y polibuteno de peso molecular 1800), 57,5 g de N-2-hidroxietil-5-carboetoxi-2-piperidona y 50 g de xileno es hecha reaccionar durante 4 horas a 160°C de manera que la cantidad teórica de agua es separada por destilación en el azeotropo con xileno. El producto, después de ser despojado de sus componentes volátiles, y filtrado, tiene una acidez de 0,01 milimoles/g.

10
15 En el Ensayo de Coquizador de Panel, una mezcla que contiene 2,0% del anterior producto da un peso de depósito de 59 mg. El mismo aceite sin el aditivo da un peso de depósito de 322 mg.

20 En el Ensayo de Bomba Sundstrand con 0,02 g en 100 ml de aceite, el peso de lodo es de 8 mg, mientras que el aceite sin ningún aditivo da 240 mg.

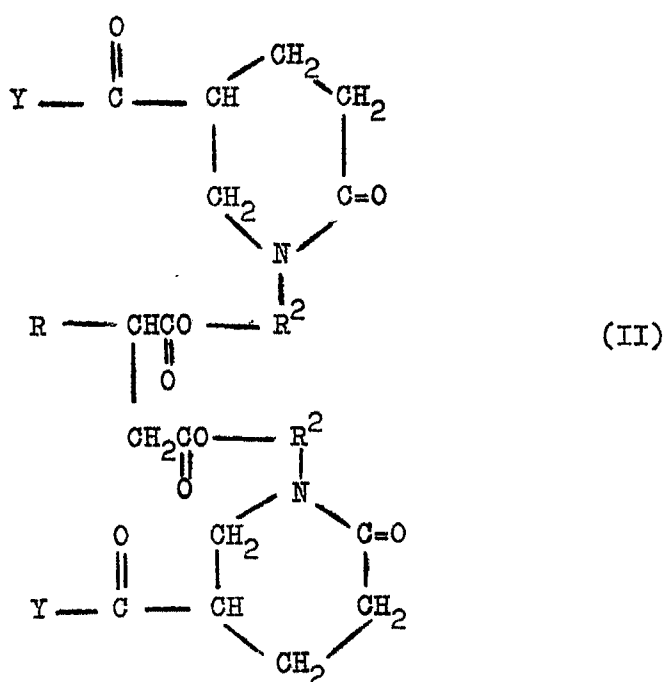
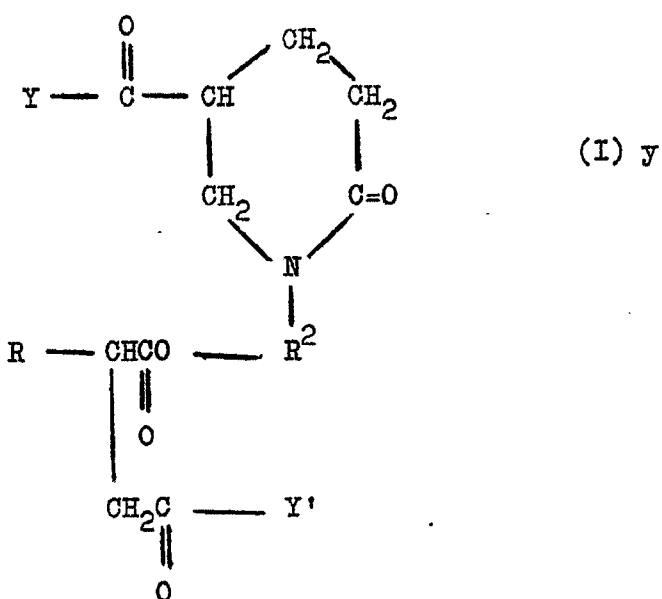
25 Las 2 partes del anterior producto son mezcladas con 1 parte de un dialcohol ditiofosfato de zinc comercial y 6 partes de un mejorador del índice de viscosidad comercial en 91 partes de un aceite neutro extraído con disolvente Mid-Continent 170 SSU. La viscosidad de esta mezcla es de 11,84 centistokes a 99°C y de 66,48 centistokes a 38°C con un índice de viscosidad de 146. El punto de congelación ASTM es de -37°C. Esta mezcla es evaluada
30 en el Ensayo V-A de Secuencia, dando una calificación de



aproximadamente 130°C a aproximadamente 250°C, con el desprendimiento de agua, un anhídrido succinico olefinico de la fórmula (III) con un compuesto de la fórmula (IV) para obtener de esta manera un compuesto de la fórmula (II).

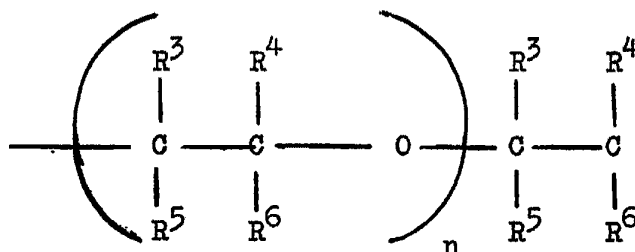
5

2.- Un método para preparar una composición que comprende un aceite lubricante o combustible, caracterizado por mezclar el aceite o combustible con al menos 0,005% en peso del mismo de un dispersante que consiste en al menos uno de los compuestos de fórmulas

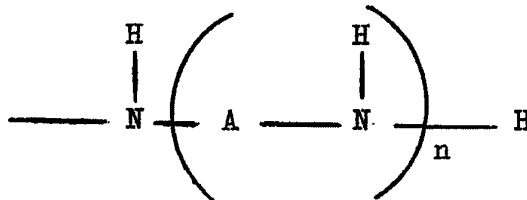




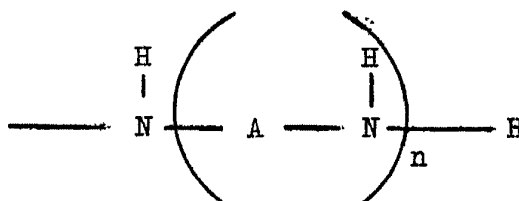
5 en las que R representa un radical alqueniilo que contiene aproximadamente 30 a 200 átomos de carbono; R² representa alcoholeno, alqueniilo o arileno de 2 a 25 átomos de carbono en los que al menos 2 átomos de carbono se combinan para formar una cadena entre el átomo de nitrógeno de piperidona y el átomo de oxígeno de eter del grupo carboxilo al que están unidos o un grupo de polioxido de alcoholeno de la fórmula



10 en la que R³, R⁴, R⁵ y R⁶, individualmente, representan hidrógeno, alcoholo de 1 a 4 átomos de carbono o fenilo y n representa un número entre 1 y 25, Y representa OR' en que R' es alcoholo de 1 a 24 átomos de carbono, NQ₂ en que Q es hidrógeno o alcoholo de 1 a 24 átomos de carbono, o el grupo



15 e Y' representa XZ, NQ₂ o





en que Z es hidrógeno, alcoholo de 1 a 24 átomos de carbono, fenilo, alcohol fenilo en que el sustituyente alcoholo contiene un total de 1 a 8 átomos de carbono, naftilo, fenil alcoholo en que el alcoholo contiene 1 a 8 átomos de carbono, X es un calcogeno que tiene un peso atómico de 16 a 32, Q es hidrógeno o alcoholo de 1 a 10 átomos de carbono, A es un grupo alcoholeno de 2 a 6 átomos de carbono y n es un número de 1 a 10.

3.- Un método de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por mezclar un combustible con 0,005 a 5%, preferiblemente 0,01 a 2% en peso del mismo, de al menos uno de los compuestos de fórmulas (I) y (II).

4.- Un método de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por mezclar un aceite con 0,1 a 15%, preferiblemente 0,1 a 10% en peso del mismo, de al menos uno de los compuestos de fórmulas (I) y (II).

5.- Un procedimiento para preparar esterres heterociclicos de anhíridos alquénil succinicos.

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

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

Madrid,

P. A.

Alberto de Eizabur
Prof. Fern.