

337427



337427

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 1 de marzo de 1.967, con el número 337.427

en

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:

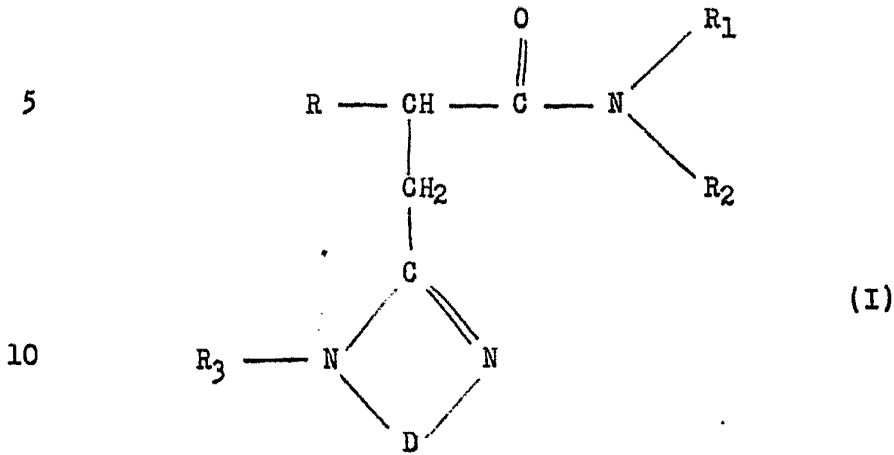
"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN DERIVADO DE AMIDA
AMIDINA DE UN ANHIDRIDO POLIALQUENILSUCCINICO"

Este invento concierne a nuevos derivados de amida-amidina de anhídrido polialquenil succínico como nuevas composiciones de materia, y a métodos para su preparación. Concierne también a composiciones, particularmente composiciones de aceites lubricantes y combustibles, que contienen estos nuevos derivados de amida-amidina de anhídrido polialquenil succínico. Concierne también a un método para la preparación de estos nuevos derivados de amida-amidina del anhídrico polialquenil succínico.

5



Los compuestos del presente invento pueden estar representados por la siguiente fórmula:



15 en la que R representa un radical alqueno 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 aproximadamente 2500;

20 R_1 es alcohol de 1 a 24 átomos de carbono o fenilo, naftilo, bencilo o fenilo, naftilo o bencilo alcohol-sustituídos, en que el total de sustituyentes alcohol contiene hasta 24 átomos de carbono;

25 R_2 es hidrógeno o alcohol de 1 a 24 átomos de carbono; R_1 y R_2 , colectivamente, pueden formar un anillo con el átomo de nitrógeno al que están unidos, a saber, morfolino, tiamorfolino, piperidino y pirrolidinilo; R_3 es hidrógeno, 2-hidroxi-etilo, 2-amino-etilo, 2- ó 3-hidroxi-propilo, 2- ó 3-amino-propilo, 2- o 3- (2-amino-etil) amino-propilo; D es una cadena saturada divalente de 2 a 3 átomos de carbono, cuyas valencias disponibles están satisfechas por átomos de hidrógeno o grupos alcohol



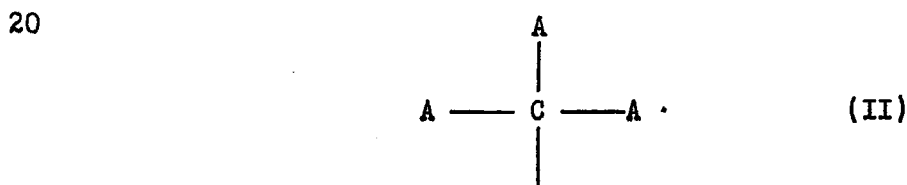
que tienen un total de 12 átomos de carbono y combinaciones de hidrógeno y grupos alcohilo que tienen un total de 12 átomos de carbono, ó 1,2 ciclohexileno.

5 Típicamente, R_1 representa metilo, butilo, octilo, dodecilo, octadecilo, tetracosilo, fenilo, naftilo, bencilo, butilfenilo, octilfenilo, dodecilfenilo, dioctilfenilo, butilnaftilo, butilbencilo y octilbencilo.

10 Realizaciones individuales típicas de R_2 incluyen hidrógeno, metilo, butilo, octilo, dodecilo, octadecilo, eicosilo y tetracosilo.

Realizaciones típicas del símbolo D incluyen etileno, dimetiletileno, butiletileno, octiletileno, propileno, dimetilpropileno, butilpropileno, octilpropileno y 1,2-ciclohexileno.

15 Una realización particularmente eficaz de las anteriores amida-amidinas incluyen R_1 ó R_2 en forma de un grupo ter-alcohilo, es decir un grupo alcohilo que tiene la configuración:



25 en que A representa grupos alcohilo que totalizan de 3 a 23 átomos de carbono, preferiblemente de 11 a 23 átomos de carbono. Se obtienen resultados particularmente sobresalientes, cuando esta configuración espacial se presenta en uno o en ambos de los R_1 o R_2 . En cualquier caso,

30 en lo que se refiere a los grupos R_1 y R_2 , pero particular

10-4-67



mente cuando se considera la estructura ter-alcohilo, cada uno de los R_1 y R_2 puede representar un único grupo alcohilo o mezclas de grupos alcohilo dentro del margen indicado de contenido de carbono. Son conocidos compuestos comercialmente disponibles que proporcionan esta parte de la molécula y que contienen mezclas de grupos alcohilo, Son particularmente sobresalientes a este respecto aquellos en que R_1 y R_2 representan una mezcla de grupos ter-alcohilo que contienen 12 a 15 átomos de carbono, en promedio 13 átomos de carbono, o una mezcla de 18 a 24 átomos de carbono.

El grupo R se deriva polimerizando una olefina que contiene 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 5 átomos de carbono, por polimerización por adición de olefinas sustancialmente puras. Estas olefinas puede ser gaseosas o líquidas bajo condiciones normales y frecuentemente se obtienen del craqueo de petróleo y otros hidrocarburos. Están fácilmente disponibles fracciones que contienen hidrocarburos de cadena abierta olefínicamente insaturados, sobre un amplio margen de pesos moleculares, y se derivan de olefinas de 2 a 12 átomos de carbono. Las olefinas preferidas son las de 2 a 5 átomos de carbono, con énfasis particular para las realizaciones de olefinas que contienen 4 átomos de carbono. Se prefiere, desde luego, emplear olefinas relativamente puras de las que se han eliminado azufre, compuestos cíclicos y otras impurezas.

Se puede utilizar mezclas de diversas olefinas, desde etileno a dodeceno, o realizaciones individuales, según se desee. Se pueden emplear convenientemente mezclas de olefinas específicas, desde etileno a penteno.



Particularmente convenientes para los presentes fines son mezclas de diversos butenos. Los butenos más comunmente utilizados comprenden miembros de cadena tanto recta como ramificada. Es también posible, y frecuentemente es 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 fluidos y líquidos bastante viscosos a temperaturas normales.

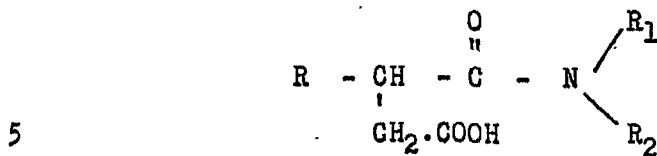
Polímeros olefínicos típicos son los preparados a partir de etileno, propileno, isobuteno, 1-buteno, 2-buteno, 1-penteno, 2-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 2-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno y 2-dodeceno.

Aunque se ha presentado estructuralmente al grupo R como unido a un átomo de carbono específico con respecto a la fórmula estructural (I), los técnicos en la materia sobreentenderán que el grupo R puede estar situado sobre el átomo de carbono al que está unida la amidina cíclica. El grupo R penetra en la molécula en cuestión por una reacción que implica anhídrido maleico y, por lo tanto, podría estar unido al átomo de carbono alfa con relación al grupo carboxilo, o al átomo de carbono adyacente, beta con relación al grupo carboxilo. Este invento abarca enteramente este aspecto.

Los compuestos del presente invento son preparados por un procedimiento caracterizado porque se hace reaccionar, por calentamiento, un ácidoámico de



fórmula general:



con un compuesto de fórmula:

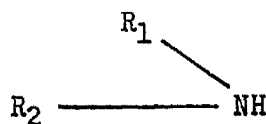


10 particularmente a la temperatura de reflujo del sistema de reacción, hasta que se hayan separado dos moles de agua por mol de ácidoámico.

15 La poliolefina es hecha reaccionar en primer lugar con anhídrido maleico a temperaturas de 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 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

20 anhídrido maleico para formar un derivado de anhídrido succínico que puede ser separado del anhídrido maleico en exceso por destilación en vacío o tratamiento similar. El producto puede ser diluido con xileno o disolvente similar, y ser filtrado.

25 Después, el anhídrido olefínico-succínico es hecho reaccionar con un compuesto que tiene la fórmula:



(III).

30

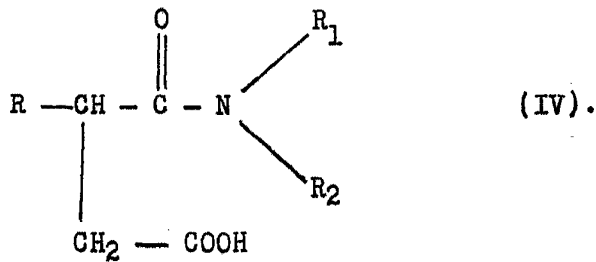
337427



Se conduce la reacción a una temperatura de aproximadamente 0 a 200°C., preferiblemente de 60 a 120°C.

La reacción entre la amina y el anhídrido polialquénil succínico produjo un ácido ámico que tiene la fórmula

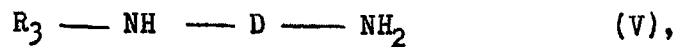
5



10

Este ácido ámico (IV) es hecho reaccionar entonces con el compuesto que tiene la fórmula:

15



a la temperatura de reflujo del sistema de reacción. Si se desea, esta reacción puede ser conducida sin disolvente o, si se prefiere un disolvente, lo que es generalmente el caso, se puede emplear un compuesto aromático inerte, tal como benceno, tolueno, xileno o similares. Se prefieren el tolueno y xileno, particularmente con los reaccionantes de mayor peso molecular. La reacción se conduce en el punto de ebullición del sistema de reacción y se continúa hasta que se separan dos moles de agua por mol de ácido. Este agua es eliminada de la mezcla de reacción según avanza la reacción, por destilación o, cuando se emplea un disolvente, por destilación azeotrópica. Los reaccionantes son empleados en cantidades equimoleculares o, si se desea, se puede utilizar un exceso de la amina. Si se

20

25

30
10-4-67



emplea exceso de amina con el fin de asegurar los mayores rendimientos, el exceso puede ser eliminado por destilación, por ejemplo bajo presión reducida, o no necesitan ser eliminadas pequeñas cantidades de amina en exceso ya que esta no interfiere con el funcionamiento y utilidad del producto de amida-amidina.

Los rendimientos de los derivados de amida-amidina de anhídrido polialquenil succínico están de manera consistente en el margen de 75 a sustancialmente 100%.

Realizaciones típicas de los reaccionantes de amina incluyen etileno-diamina, dietileno-triamina, trietileno-tetraamina, hidroxietil-etileno-diamina, propileno-diamina, dipropileno-triamina, tripropileno-tetraamina e hidroxietil-propileno-diamina.

Realizaciones típicas de los ácidos ámicos R-sustituídos (IV) incluyen ácido N-butyl succinámico, ácido N,N-dioctil succinámico, N-octil succinámico, N-dodecil succinámico, N-octadecil succinámico, N-fenil succinámico y N-bencil succinámico, en que estos ácidos ámicos contienen un grupo R, en que R representa un grupo polialquenilo, tal como polibutenilo, polioctenilo, polidecenilo y polidodecenilo, que tiene pesos moleculares en el margen de aproximadamente 400 a aproximadamente 3000.

Los compuestos de este invento son útiles como dispersantes y detergentes en sistemas de aceite lubricante y de combustible. 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 la misma de acuerdo con técnicas normalizadas. En combustibles, el margen es de 0,005 a 5% , preferible-



mente 0,01 a 2%, en peso de la composición de combustible. En lubricantes, el margen es de 0,1 a 15%, preferiblemente 0,1 a 10%, en peso de la composición lubricante.

5 Los compuestos del presente invento, evaluados de acuerdo con varios ensayos conocidos, exhiben una sobresaliente actividad como dispersantes.

10 Tal como se entenderá claramente por los técnicos en la materia, los combustibles considerados son combustibles destilados que hierven entre 24 y 399°C, lo cual incluye gasolinas, juntamente con combustibles para motor de chorro y Diesel y aceites para horno. Los presentes compuestos son particularmente útiles en combustibles que hierven hasta aproximadamente 316°C, es decir las gasolinas normales y las combustibles para motor de chorro.

15 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 viscosidades, tal como desde 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 o lubricantes de gran viscosidad. Los lubricantes pueden estar espesados o gelificados, y pueden ser utilizados como grasas, si se desea.

25 Los aceites pueden variar desde aceites para husillos o lubricantes muy fluidos, o aceites hidraulicos hasta aceites para motores alternativos para aviación. Incluyen aceites para motores de combustión de encendido por chispa y 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 fluidos hidráulicos o fluidos de transmisión automática.

5 Los lubricantes sintéticos incluyen ésteres, tales como adipatos, azelatos o sebacatos de dioctilo, dinonilo o diisodécilo, poliéteres y siliconas. Cuando se considera la utilización como fluidos hidráulicos, están incluidos ésteres de fosfato como una base.

10 En las presentes composiciones, se pueden utilizar también como base, un fluido de transmisión, un fluido hidráulico, un aceite para engranajes o una grasa.

15 En las composiciones de este invento, se pueden utilizar uno o más de otros aditivos, tales como antioxidantes, agentes antiespumantes, agentes contra la corrosión o anti-herrumbre, agentes contra la abrasión, detergentes de servicio pesado, agentes de disminución del punto de congelación, agentes mejoradores del índice de viscosidad, u otros tipos de aditivos. Por ejemplo, se pueden emplear uno o más de los ditiofosfatos, tales como di
20 alcohol ditiofosfatos de zinc, bario o níquel, aceites sulfurados, tales como aceite de esperma de ballena sulfurado y terpenos sulfurados, fenoles, sulfuros, alcoholilaril-
25 sulfonatos, sulfonatos de petróleo, normales o con reserva alcalina, tales como petróleo-sulfonatos de calcio, bario o estroncio, polímeros y copolímeros de acrilatos, metacrilatos, itaconatos o fumaratos de alcoholilo o
30 carboxilatos de vinilo y mezclas de los mismos, copolímeros de ésteres acrílicos y compuestos de monovinilideno polares, tales como N-vinil-2-pirrolidinona, vinil



piridinas, acrilatos o metacrilatos de amino-alcoholo o ésteres acrílicos de pilietilen glicol, polibutenos, condensados de óxido de alcohol fenol-alcoholeno, anhídridos alquencil succínicos, diversas siliconas y fosfatos de alcoholo o arilo, tal como fosfatos de tricresilo.

5 Se pueden utilizar también 4,4'-metileno bis-2,6-di-terbutil fenol, trialcohol fenoles, tris (dimetil amino metil) fenol, fenotiazina, naftilaminas, N'-sec-butil-N,N-dimetil-para-fenilenodiamina, salicilatos alcalino téréreos,

10 fenil-estearato de calcio, alcohol aminas, especialmente alcohol aminas C₁₂-C₂₄, aminas cíclicas, alcohol y aril imidazolinas y anhídridos alquencil succínicos que han reaccionado con aminas y después con compuestos de boro, tales como óxido de boro, halogenuros de boro y

15 ésteres de boro.

Se puede preparar un lubricante para turbopropulsor, mezclando los copolímeros de este invento con sebacato de di-2-etil hexilo y una mezcla de poliésteres formados condensando 2-etil-1,3-hexano diol y ácido sebácico en los poliésteres con 2-etil hexanol, habiendo un promedio de aproximadamente 3 unidades glicol por molécula. Esta composición puede contener también antioxidantes, estabilizadores u otros aditivos útiles.

20

Seguidamente se describen algunos de los ensayos empleados para evaluar los compuestos del presente invento.

25

Ensayo del poder de dispersión. Se determina la actividad dispersante de los compuestos de este invento mediante un ensayo basado en la capacidad del compuesto para dispersar asfaltenos en un aceite

30

10-4-67



mineral típico .

5 Los asfaltenos se obtienen oxidando con
aire un aceite nafténico, bajo la influencia de vestigios
de sal de hierro como catalizador, tal como naftenato fé-
rrico. La oxidación se realiza de manera deseable a 175°C,
durante 72 horas haciendo pasar una corriente de aire a
través de un aceite nafténico. Se añade pentano al aceite
oxidado y enfiado, para formar un lodo, que puede ser
separado por centrifugación. El lodo es liberado de aceite
10 extranyéndolo con pentano. Entonces es recogido con clo-
roformo y la solución resultante es ajustada hasta un
contenido de sólidos de aproximadamente 2% (en peso por
volúmen).

15 Cuando un compuesto ha de ser examinado
en cuanto a su actividad dispersante, es disuelto en un
aceite normalizado, tal como un aceite neutro 100 ex-
traído con disolvente. Se pueden preparar mezclas que
contengan porcentajes que varían entre aproximadamente
2 y 0,01%, o incluso menos, de compuesto en el aceite.

20 Una muestra de 10 ml de una mezcla es
tratada con 1 ml de la solución normalizada de asfal-
tenos en cloroformo. La muestra y el reaccionante son
mezclados a fondo en un tubo de ensayo y el tubo es
colocado en un horno de tiro forzado a 90°C durante
2 horas, para expulsar el material volátil. Después
25 se deja enfriar el tubo y se observa el aspecto de
la muestra.

Si el compuesto tiene actividad disper-
sante, el aceite aparecerá transparente pero coloreado.

30 Ensayo de Coquizador de Panel. Este ensa-
yo está descrito en los registros del Fifth World Petro-
leum Congress (1959) en un artículo de R.M.Jolie, "Labora-
tory Screening Test For Lubricating Oil, Detergents and



Dispersants". Una muestra de un compuesto bajo ensayo es disuelta en un Aceite Neutro Extraído con Disolvente Mid Continent 170 SSU que contiene 1% de un dialcohol ditiofosfato de zinc térmicamente inestable. La mezcla es colocada en un carter calentado y es proyectada o salpicada contra un panel calentado mantenido a 299°C durante 2 horas. Se determina la ganancia en peso del panel, y se compara con un aceite sin el compuesto de ensayo.

Ensayo de Bomba Sundstrand. En este ensayo para aceites combustibles destilados, 1 litro de aceite combustible que contiene 4 g de lodo sintético, es tratado con el aditivo. El aceite es hecho circular durante una hora 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 pesado (Nelson, Osterhaut and Schwindeman, Ind. Eng. Chem. 48, 1892 (1956)).

Ensayo V-A de Secuencia MS de Servicio API. Este ensayo evalúa las características dispersantes de lodo de un lubricante bajo condiciones de funcionamiento a temperaturas bajas y medias. Un Motor de Ensayo de Aceite de un Unico Cilindro es hecho funcionar bajo las condiciones descritas en ASTM Special Technical Publication núm. 315, publicada por la American Society for Testing and Material 1916 Race Street, Philadelphia, Pa 19.103).

El motor puede ser calificado o evaluado en cualquier momento durante el curso del ensayo. Las 7 partes calificadas en cuanto a formación de lodo (índice o clasificación 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.

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

10 Ejemplo 1.

Una mezcla de 1390 g de una solución al 90% en xileno de anhídrido polibutenil-succínico (preparado a partir de anhídrido maleico y polibuteno de peso molecular 950), con un contenido de anhídrido de 0,720 milimoles/g, y 130 g de ter-octilamina, es agitada y calentada a 100°C durante 10 horas. La separación en vacío de los disolventes y la ter-octilamina que no ha reaccionado, produce el ácido ámico intermedio (% de N = 0,90).

15 A 690 g de este compuesto intermedio se añaden 60 g de etilenodiamina y se calienta la solución a 140°C durante 3 horas, utilizando un separador de agua. Se añaden entonces otros 115 g de etileno diamina y se continúa la agitación y el calentamiento durante 20 otras 10 horas. Al final de este período de tiempo, el análisis del destilado en el separador de agua indica 25 que se ha desprendido esencialmente la cantidad teórica de agua, que corresponde a la formación completa de imidazolina. El producto es aislado sometándolo a separación a 110°C y presión reducida (% de N = 1,95).

30 En el Ensayo de Coquizador de Panel, una



mezcla que contiene 1,5% del anterior producto da un peso de depósito de 36 mg. El mismo aceite sin el aditivo da un peso de depósito de 322 mg.

5 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 230 mg.

Ejemplo 2

10 Una mezcla de 1958 g del anhídrido polibutenil succínico, descrito en el Ejemplo 1, (preparado a partir de polibuteno de peso molecular 950), y 280,1 g de una mezcla comercial de ter-alcoholaminas de 12 a 15 átomos de carbono, con un promedio de 13 átomos de carbono, es agitada de 95 a 100°C durante 12 horas, para
15 completar la formación del ácido ámico. A 2045 g de este compuesto intermedio se añaden entonces 188 g de dietilenotriamina y la solución resultante es puesta a reflujo entre 170 y 180°C, utilizando un separador de agua. Cuando ha cesado el desprendimiento de agua (des-
20 pués de aproximadamente 12 horas de funcionamiento), la mezcla de reacción es despojada de componentes volátiles y es filtrada. El producto final contiene 3,14% de N (teoría = 3,73%).

25 En el Ensayo de Coquizador de Panel, una mezcla que contiene 1,5% del anterior producto da un peso de depósito de 21 mg. El mismo aceite sin el aditivo da un peso de depósito de 322 mg.

30 En el Ensayo de Bomba Sunstrand, 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 170 mg.



5 Se mezcla 1,5 partes del anterior producto con 1 parte de un dialcohol ditiofosfito de zinc comercial y 6 partes de un mejorador comercial del índice de viscosidad en 91,5 partes de Aceite Neutro Extraído con Disolvente MID Continent 170 SSU. La viscosidad de esta mezcla es de 10,96 centistokes a 99°C y 60,30 centistokes a 38°C., con un índice de viscosidad de 147. El punto de congelación ASTM es de -34°C. Esta mezcla es evaluada en el Ensayo V-A de Secuencia, dando una calificación de formación de lodo de 68,4 (70,0 = limpio) al final de 75 horas de funcionamiento del motor. El valor para el aceite de referencia solo es de 40,2.

15 Se mezclan tres partes del producto del Ejemplo 2 con 0,7 partes de 4,4'-metileno bis (2,6-di-ter-butilfenol), 1,0 partes de fosfato de tricresilo, 0,3 partes de aceite de esperma de ballena sulfurado, y 5 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 11,04 centistokes a 99°C y 68,07 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-A de Secuencia, dando una calificación de formación de lodo de 68,7 (70,0 = limpio) al final de 75 horas. El valor del aceite de referencia solo es de 40,2.

Ejemplo 3.

30 Una mezcla de 1724 g de una solución al 89% en xileno de anhídrido polibutenil succínico, que



6

5 tiene un contenido de anhídrido de 0,488 milimoles/gramo, (preparado a partir de anhídrido maleico y polibuteno de peso molecular 1430), y 61,7 g de ter-butilamina, es agitada y calentada a 80°C. durante aproximadamente dos horas. Se continúa la agitación a esta temperatura durante otras 10 horas, durante cuyo período de tiempo se añaden 60 g adicionales de ter-butilamina, para compensar la pérdida gradual de este material debida a la alta volatilidad. El exceso de amina es eliminado entonces por separación a 60^o-70^oC a 0,25 mm de Hg durante tres horas. Un examen de infrarrojos del producto no muestra contenido remanente de anhídrido sin reaccionar. Este contiene 0,97% de nitrógeno.

10

Una solución de 199,6 g de este producto y 13,0 de etileno diamina, es calentada a 140°C durante 2 horas. Se añaden otros 25 g de etileno diamina y se continúa durante 8 horas la agitación y el calentamiento a 140°C. Al final de este período de tiempo, se obtiene el producto sometiéndolo a separación a 110°C y a 3 mm de Hg durante 1½ horas. Su contenido total de nitrógeno es de 1,97% (teoría = 2,15) y el contenido de nitrógeno básico es de 0,80% (teoría = 0,72). Su espectro infrarrojo concuerda con la presencia tanto de amida como de imidazolina.

15

20

25 En el Ensayo de Asfaltenos, se dispersa 0,2% de los asfaltenos por una cantidad tan pequeña como 0,2% del anterior compuesto.

En el Ensayo de Coquizador de Panel, una mezcla que contiene 1% del anterior producto da un peso de depósito de 14 mg. El mismo aceite sin el

30

10-4-67



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 6 mg., mientras que el aceite sin ningún aditivo da 230 mg.

5

Se mezclan 1,6 partes del producto anterior con 1 parte de un dialcohol ditiofosfato de zinc comercial y 6 partes de un mejorador comercial del índice de viscosidad en 91,4 partes de un Aceite Neutro Extraído Con Disolvente Mid-Continent 170 SSU. La viscosidad de esta mezcla es de 11,21 centistokes a 99°C y 61,95 centistokes a 38°C, con un índice de viscosidad de 147. El punto de congelación ASTM es de -34°C. Esta mezcla es evaluada en el Ensayo V-A de Secuencia, dando una calificación de formación del lodo de 68,5 (70,0 = limpio) al final de 75 horas de funcionamiento del motor. El valor para el aceite de referencia solo es de 40,2.

10

15

20

25

Se mezclan $1\frac{1}{2}$ partes del producto del ejemplo 3 con 1 parte de fenotiazina y 1 parte de fosfato de tricresilo en 96,5 partes de sebacato de bis-2-etilhexilo. El fluido es ensayado en el ensayo de estabilidad a la oxidación y a la corrosión a 175°C, tal como se describe en el Federal Test Method núm. 5.308, y se requiere para la Aircraft Turbine Engine Lubricating Oil Specification MIL-L-7808. El aspecto de los tubos de oxidación es limpio, comparado con un ensayo comparable sin el producto anterior.

Ejemplo 4.

Una mezcla de 3356 g del anhídrido poli-

30

10-4-67



5 butenil-succínico, descrito en el Ejemplo 3 y 237 g. de ter-octil amina, es calentada entre 110 y 120°C durante 12 horas, para dar, después de separación en vacío, un ácido ámico intermedio con un contenido de nitrógeno de 0,75% (teoría = 0,79).

10 A 442 g de este ácido ámico se añaden 32,5 g de N-hidroxietil etilenodiamina y 100 g de xileno, y la solución resultante es puesta en reflujo durante 15 horas entre 150 y 160°C, utilizando un separador de agua. Al final de este tiempo, el separador de agua contiene 91% de la cantidad teórica de agua para la reacción completa. Después de eliminar los componentes volátiles por separación en vacío, el producto es
15 filtrado y se encuentra que contiene 1,94% de N (teoría = 2,29). Su espectro de infrarrojos está de acuerdo con la estructura de amida-amidina.

20 En el Ensayo de Coquizador de panel, una mezcla que contiene 1,5% del anterior producto da un peso de depósito de 42 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 3 mg, mientras que el aceite sin ningún aditivo da 230 mg.

25 Se mezclan 3 partes del anterior producto de amida-amidina con 5 partes del aditivo comercial para fluidos de transmisión automática, Lubrizol 280, y 4,5 partes de un mejorador comercial del índice de viscosidad en 87,5 partes de un aceite de base con un índice de viscosidad 95, y una viscosidad de 4,0 centistokes
30

6 MAY 1967



a 99°C. La mezcla resultante tiene una viscosidad de 7,5 centistokes a 99°C.

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

Ejemplo 5

10 Una mezcla de 1724 g del anhídrido poli-butenil-succínico descrito en el Ejemplo 3, y 93 g de anilina recientemente destilada, es calentada a 60-80°C durante 2 horas con agitación. La formación del ácido ámico intermedio está indicada por la desaparición de
15 los máximos de anhídrido en el espectro de infrarrojos. A 433 g de este compuesto intermedio se añaden entonces 32 g de dietileno-triamina y 100 g de xileno y se pone la solución a reflujo, utilizando un separador de agua, a 150-160°C. durante 12 horas. Al final de este período
20 de tiempo, se separan los componentes volátiles a 150°C. y presión reducida, para producir el producto deseado (% de N = 2,25).

25 En el Ensayo de Coquizador de Panel, una mezcla que contiene 1,5% del anterior producto da un peso de depósito de 32 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 16 mg., mientras que el aceite sin ningún aditivo da 230 mg.

10-4-67



Ejemplo 6.

Una mezcla de 1724 g del anhídrido polibutenil succínico, descrito en el Ejemplo 3, y 198,7 g de una mezcla comercial de ter-alcohol aminas de 12 a 15 átomos de carbono, con un promedio de 13 átomos de carbono, es calentada con agitación a 150°C durante 20 horas, después que el anhídrido ha sido convertido en el ácido ámico, tal como se indica por análisis de infrarrojos. Una solución de 918 g de este ácido ámico, junto con 46,3 g de 1,3 propileno-diamina y 200 cm³ de xileno, es puesta a reflujo, utilizando un separador de agua, a 150°C durante 15 horas. Al final de este tiempo, se ha recogido una cantidad de agua casi igual a la teórica. Los componentes volátiles son eliminados por destilación a presión reducida y 150-170°C, y el producto es filtrado (% de N = 2,3).

En el ensayo de Coquizador de Panel, una mezcla que contiene 1,5% del anterior producto da un peso de depósito de 42 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 16 mg, mientras que el aceite sin ningún aditivo da 230 mg.

Ejemplo 7

Una mezcla de 1832 g de una solución al 89% en xileno de anhídrido polibutenil succínico, que tiene un contenido de anhídrido de 0,546 milimoles/gramo (preparado a partir de anhídrido maleico y polibuteno



5

de peso molecular 1430), y 45 g de dimetilamina, es calentada a 50°C en un autoclave durante 8 horas. Al final de este período de tiempo, la presión inicial ha disminuído hasta cero, y el análisis de infrarrojos no muestra contenido de anhídrido. A 841 g de este ácido ámico intermedio se añaden 30 g. de etileno diamina y 150 cm³. de xileno, y la solución resultante es puesta a reflujo con agitación durante 10 horas, utilizando un separador de agua. Al final de este período de tiempo, se añaden otros 60 g de etileno diamina y se deja continuar la reacción durante otras 6 horas. El aislamiento del producto se realiza por separación en vacío y filtración (% de N = 2,1).

10

15

En el Ensayo de Coquizador de Panel, una mezcla que contiene 1,5% del anterior producto da un peso de depósito de 39 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 65 mg., mientras que el aceite sin ningún aditivo da 230 mg.

Ejemplo 8

25

10-4-67

Una mezcla de 2958,3 g. del anhídrido polibutenil succínico, descrito en el Ejemplo 7 (preparado a partir de polibuteno de peso molecular 1430) y 320,9 g. de una mezcla comercial de ter-alcoholaminas que contiene 12 a 15 átomos de carbono, en promedio 13 átomos de carbono, es calentada con agitación a 90-100°C durante 15 horas. En este momento, está completa la formación del ácido ámico, tal como se indica por la desapa

30

337427



rición de las bandas de anhídrido en el espectro de infrarrojos. A 517 g de este compuesto intermedio se añaden 32,8 g. de dietilenotriamina (un exceso de 25%) y la solución resultante es puesta a reflujo, utilizando un separador de agua, a 150-160°C. durante 16 horas. Al final de este periodo de tiempo, se ha desprendido un total de 8,36 g de agua (teoría = 9,0 gramos), Se obtiene el producto final eliminando los componentes volátiles por destilación en vacío, y filtrando (% de N = 2,14) .

En el Ensayo de Coquizador de Panel, una mezcla que contiene 1,5% del anterior producto da un peso de depósito de 48 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 200 mg.

Se mezclan 1,5 partes del anterior producto con 1 parte de un dialcohol ditiofosfato de zinc comercial y 6 partes de un mejorador comercial del índice de viscosidad en 91,5 partes de un Aceite Neutro Extraído con Disolvente Mid-Continent 170 SSU. La viscosidad de esta mezcla es de 11,21 centistokes a 99°C y 62,17 centistokes a 38°C, con un índice de viscosidad de 146. El punto de congelación ASTM es de -34°C. Esta mezcla es evaluada en el Ensayo V-A de Secuencia, dando una calificación de formación de lodo de 68,6 (70,0 = limpio) al final de 75 horas de funcionamiento del motor. El valor para el aceite de referencia solo es de 40,2.

337427



5 En otro ensayo, se mezclan 1,5 partes del anterior producto con 1 parte de un dialcohol ditiofosfato de zinc comercial, 6 partes de un mejorador comercial del índice de viscosidad y 2 partes de un sulfonato de calcio básico en 89,5 partes de un Aceite Neutro Extraído con Disolvente Mid-Continent 170 SSU. La viscosidad de esta mezcla es de 11,58 centistokes a 99°C. y 65,62 centistokes a 38°C, con un índice de viscosidad de 145. Esta mezcla es evaluada en el Ensayo V-A de Secuencia, dando una calificación de formación de lodo de 68,2 (70,0 = limpio) al final de 75 horas de funcionamiento del motor. El valor para el aceite de referencia sin dispersante es de 40,2.

Ejemplo 9.

15 Una mezcla de 1832 g del anhídrido polibutenil succínico, utilizado en el Ejemplo 7, y 84 g de piperidina es calentada con agitación a 70 - 80°C hasta que una muestra no exhibe absorción de anhídrido en el espectro de infrarrojos. Una muestra de este compuesto intermedio es tratada entonces con etilenodiamina en dos etapas, tal como se describe en el Ejemplo 1. El producto cuando es aislado de la manera usual, tiene un porcentaje de N = 1,8.

25 En el Ensayo de Coquizador de Panel, una mezcla que contiene 1,5% del anterior producto da un peso de depósito de 32 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 9 mg, mientras que el aceite sin ningún aditivo da 230 mg.



Ejemplo 10

Una mezcla de 1851 g de una solución al
80% en xileno de anhídrido polibutenil succínico, que
5 tiene un contenido de anhídrido de 0,270 milimoles/gra-
mo (preparado a partir de anhídrido maleico y polibute-
no de peso molecular 1780), y 99 g de una mezcla comer-
cial de ter-alcoholaminas que contiene 12 a 15 átomos
de carbono, con un promedio de 13 átomos de carbono, es
10 calentada con agitación a 130°C. durante 10 horas. En
este momento, la solución no muestra bandas de anhídri-
do en el espectro de infrarrojos. A 790 g de esta so-
lución de ácido ámico intermedio se añaden 45,6 g. de
trietileno-tetramina y 200 cm³. de xileno, y la solu-
15 ción resultante es puesta a reflujo, utilizando un sepa-
rador de agua a 150-160°C, hasta que el análisis del
líquido en el separador de agua muestra un completo
desprendimiento de agua. Se obtiene el producto se-
parando en vacío los componentes volátiles a 150°C
20 (% de N = 1,9).

En el Ensayo de Coquizador de Panel, una
mezcla que contiene 1,5% del anterior producto da un
peso de depósito de 40 mg. El mismo aceite sin el adi-
tivo da un peso de depósito de 322 mg.

25 En el Ensayo de Bomba Sundstrand con 0,015
g en 100 ml. de aceite, el peso de lodo es de 5 mg.,
mientras que el aceite sin ningún aditivo da 230 mg.

Ejemplo 11

El ácido ámico del anhídrido polibutenil



5 succínico, descrito en el Ejemplo 10, y una mezcla
comercial de ter-alcoholaminas, que contienen 18 á
24 átomos de carbono, es preparado por el procedimien
to descrito en el Ejemplo 5. Una solución de 81,9 g de
este ácido ámico y 23,2 g de 1,2-propílenodiamina, es
puesta a reflujo con 200 cm³. de xileno a 150°C durante
18 horas, recogiendo el agua de reacción en un separa
dor de agua. Se obtiene el producto separando en vacío
los componentes volátiles a 150°C. y filtrando (% de
10 N = 1,9).

En el Ensayo de Coquizador de Panel, una
mezcla que contiene 1,5% del anterior producto da un
peso de depósito de 30 mg. El mismo aceite sin el
aditivo da un peso de depósito de 322.mg.

15 En el Ensayo de Bomba Sundstrand con 0,015
g en 100 ml de aceite, el peso de lodo es de 11 mg.,
mientras que el aceite sin ningún aditivo da 230 mg.

Ejemplo 12

20 El ácido ámico de anhídrido polioctenil
succínico y ter-butilamina, es preparado mezclando
2518 g de anhídrido polioctenil succínico (contenido
de anhídrido = 0,397 milimoles/g., preparado a partir
de anhídrido maleico y poli-1-octeno de peso molecular
25 1800) y 73 g de ter-butil amina a 80°C durante 6 ho
ras. Se añaden otros 73 g de ter-butilamina y se con
tinúan la agitación y el calentamiento durante otras
10 horas. Al final de este período de tiempo, un aná
lisis de infrarrojos no muestra contenido de anhídri
do.
30



Se prepara una imidazolina de este compues-
to intermedio mediante el tratamiento de dos etapas
con un exceso de etilenodiamina a 140°C, como se des-
cribe en el Ejemplo 1. El producto contiene 1,4% de N.

5

En el Ensayo de Coquizador de Pancl, una
mezcla que contiene 1,5% del anterior producto da un
peso de depósito de 27 mg. El mismo aceite sin el adi-
tivo 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 10 mg.,
mientras que el aceite sin ningún aditivo da 230 mg.

15

Para demostrar la eficacia de los produc-
tos de este invento como detergente para altas tempe-
raturas, se mezclan 1,4 partes de un producto, prepa-
rado de acuerdo con el Ejemplo 8, con 98,6 partes de
un aceite de base SAE 30 que contiene 0,08 % de zinc
en forma de dialcohol-ditiofosfato de zinc y 0,15% de
calcio en forma de sulfonato de calcio básico en exce-
so. La viscosidad de esta mezcla es de 12,93 centis-
tokes a 99°C y de 135,8 centistokes a 38°C.

20

25

Esta mezcla es evaluada en el ensayo Cater-
pillar L-1. Este ensayo se efectúa en un motor Cater-
pillar de un único cilindro equipado con pistones, seg-
mentos y camisas nuevos, funcionando durante 480 ho-
ras a 100 rpm con una potencia media de 19,45 CV, al
freno, con una temperatura del carter de aceite de 64
a 65°C. El combustible empleado contiene 1% de azufre.
Este ensayo está proyectado para medir la detergencia
del aceite. Se efectúan inspecciones a 120, 240, 360
y 480 horas. Al final de este ensayo, el pistón tiene

30

10-4-67

- 27 -

337427



0% de carbono en la ranura superior sin resinas, por debajo de la primera ranura de segmento.

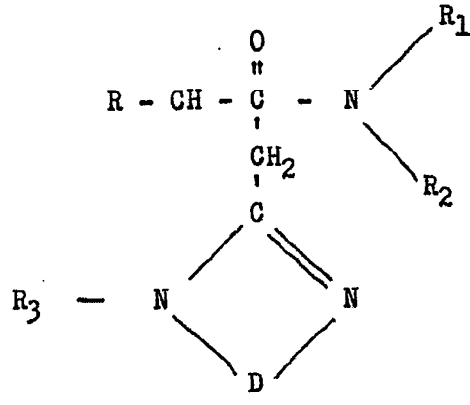
5 Cuando el mismo aceite sin el producto del invento es evaluado en el mismo ensayo, la inspección a 120 horas muestra 4% de carbono en la ranura superior con gran cantidad de resinas en la segunda y tercera ranuras de los segmentos y en la primera banda o parte intermedia entre ranuras del pistón. Este fluido no cumple con las exigencias de rendimiento de un ensayo normalizado (MIL-L-2104 A), mientras que el fluido que
10 contiene el producto de este invento cumple con las exigencias del Ensayo MIL-L-2104 A.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el día 2 de
15 marzo de 1966, bajo el número 531.052, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

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

25 1.- Un procedimiento para preparar un derivado de amida/amidina de un anhídrido polialquenil-succínico de fórmula general:



5

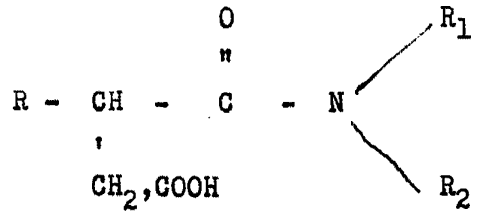
10

15

20

en la que R es alqueno que tiene de 30 a 200 átomos de carbono; R₁ es alcohol C₁ a C₂₄, fenilo, naftilo, o bencilo, o fenilo, naftilo o bencilo alcohol-sustituidos en que el total de sustituyentes alcohol contiene hasta 24 átomos de carbono; R₂ es hidrógeno o alcohol C₁ a C₂₄, y R₁ y R₂, juntamente con el átomo de nitrógeno al que están unidos, pueden formar un anillo morfolino, tiamorfolino, piperidino o pirrolidino; R₃ es hidrógeno, 2-hidroxi-etilo, 2-amino-etilo, 2- o 3-hidroxi-propilo, 2- o 3-amino-propilo o 2- ó 3-(2-amino etil)-aminopropilo; y D es una cadena saturada divalente de 2 a 3 átomos de carbono cuyas valencias disponibles están satisfechas por hidrógeno o alcohol C₁ a C₁₂ ó ambos, o por 1,2-ciclohexileno, caracterizado por el hecho de que un ácidoámico de fórmula general:

25



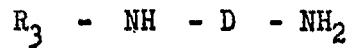
30

10-1-67

es hecho reaccionar, calentando, con un compuesto de



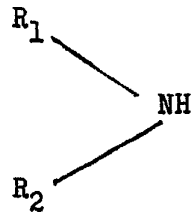
fórmula:



5

2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el ácido ámico es preparado a partir de anhídrido polialquenil succínico y una amina de fórmula:

10



15

3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el anhídrido polialquenil succínico es preparado a partir de una poliolefina y un exceso de anhídrido maleico.

20

4.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que la poliolefina es polibuteno y es hecha reaccionar con 1,5 a 3 veces la cantidad estequiométrica exacta de anhídrido maleico.

25

5.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que al menos uno de los R_1 y R_2 es un grupo alcohol terciario que tiene de 4 a 24 átomos de carbono.

30

6.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que D es etileno y R_3 es amino-

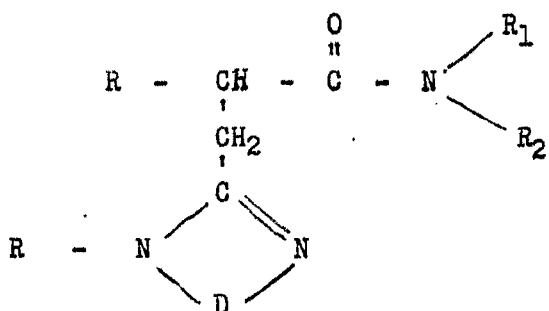


propilo o amino-etilo.

7.- Un procedimiento para preparar una composición hidrocarbonada caracterizado por el hecho de que se añade a un aceite mineral de base, combustible, o lubricante sintético, una cantidad eficaz de un derivado de amida/amidina de un anhídrido polialquénil succínico de fórmula general:

5

10



15

20

25

en la que R es alquénilo que tiene de 30 a 200 átomos de carbono; R₁ es alcoholo C₁, a C₂₄, fenilo, naftilo o bencilo, o fenilo, naftilo o bencilo sustituidos por alcoholo en que el total de sustituyentes alcoholo contiene hasta 24 átomos de carbono; R₂ es hidrógeno o alcoholo C₁ a C₂₄, y R₁ y R₂, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, pueden formar un anillo morfolino, tiamorfolino, piperidino o pirrolidinilo; R₃ es hidrógeno, 2-hidroxietilo, 2-aminoetilo, 2- o 3-hidroxipropilo, 2- o 3-aminopropilo, o 2- o 3-(2-aminoetil)-aminopropilo; y D es una cadena saturada divalente de 2 a 3 átomos de carbono cuyas valencias disponibles están satisfechas por hidrógeno o alcoholo C₁ a C₁₂ o ambos, o por 1,2-ciclohexileno.

30

8.- Un procedimiento para preparar un derivado de amida amidina de un anhídrido polialquénil-



succínico.

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

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

5

10-4-67

Madrid, 6 MAY 1967

P. A. Alberto de Elizabeta
Por Fdo.

fb.

337427