

P - 36.433

Case 1053-Add.

345700

2 DIC. 1967

Memoria descriptiva



para solicitar ler. CERTIFICADO DE ADICION por años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY

entidad / ~~de la industria~~ norteamericana

con domicilio en 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois,
Estados Unidos de América.

por: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 307.019, expedida el 10 de Marzo de 1.965, por: Procedimiento para producir un producto de reacción ácido-amina-fosfato" (Clase Internacional ClOm 007f)

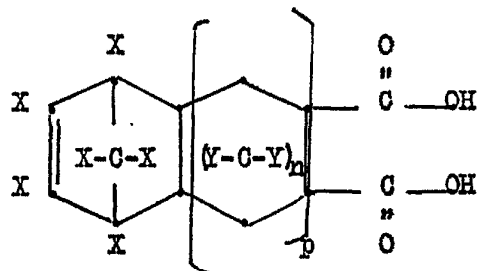
4.12.67



La presente invención se refiere a una nueva composición de materia que comprende el producto de reacción de un ácido dicarboxílico (o su anhídrido) de tipo particular, una poliamina y un fosfato o tiofosfato; al procedimiento para efectuar dicha reacción; y al empleo del producto o sal resultante de la reacción como aditivo para composiciones lubricantes que comprendan una proporción mayoritaria de un aceite de viscosidad lubricante.

La patente principal nº 307.019, expedida el 10 de marzo de 1.965 describe y reivindica un procedimiento de fabricar un producto de reacción de ácido-amina-fosfato, en el cual: (a) un compuesto seleccionado de entre el grupo que consta de (1) un ácido polihalopolihidropolicíclicodicarboxílico que tiene por estructura general la siguiente:

15



en la que X se selecciona de entre los radicales de halógeno, hidrógeno y alcohol que tengan de 1 a 10 átomos de carbono, siendo de halógeno por lo menos dos de las X, en tanto que Y se selecciona de entre los radicales de halógeno, hidrógeno y alcohol que tengan de 1 a 10 átomos de carbono, n es 0 o 1, y p es de 0 a 4, y (2) un anhídrido de un ácido que tiene dicha estructura general, se pone en reacción con (b) una poliamina y con (c) un fosfato seleccionado de entre el grupo que consta de fosfatos de alcohol y tiofosfatos de alcohol, y se recupera el producto de reacción resultante.

30

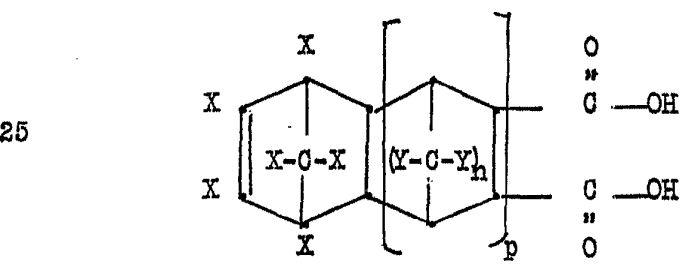
345700



En dicha patente se revela que para llevar a cabo la preparación han de tomarse de 0,5 a 4 (y preferiblemente alrededor de 1) proporciones molares del compuesto fosforado, y ponerse en reacción con una proporción molar del producto de reacción del ácido (o del anhídrido) y la poliamina, para formar el producto final deseado. Dicho a la recíproca, se tomarían de 0,25 a 2 moles de dicho producto de reacción, para ponerlos en reacción con un mol del compuesto fosforado.

De modo sorprendente se ha descubierto ahora que se obtienen resultados mucho mejores cuando el producto de reacción del ácido y la poliamina se usa en un apreciable exceso, a saber, en cantidad aproximada de 3 a 30 moles del mismo por cada mol del compuesto fosforado. Estos resultados mejorados se ilustrarán en los ejemplos que figuran más adelante.

Por todo ello, la presente invención comprende un procedimiento para fabricar un producto de reacción de ácido-amina-fosfato, que comprende las etapas de: poner en reacción un compuesto seleccionado de entre el grupo que consta de (1) un ácido polihalopolihidropoliciocodicarboxílico que tiene por estructura general la siguiente:



en la que X se selecciona de entre los radicales de halogeno, hidrógeno y alcohol que tengan de 1 a 10 átomos de carbono, siendo de halógeno por lo menos dos de estas X, en tanto que

345700



Y se selecciona de entre los radicales de halógeno, hidrógeno y alcohol que tengan de 1 a 10 átomos de carbono, n es 0 o 1, y p es de 0 a 4, y (2) un anhídrido de un ácido que tiene dicha estructura general, con una poliamina; poner en
5 reacción el producto intermedio resultante con un fosfato seleccionado de entre el grupo que consta de fosfatos de alcohol y tiofosfatos de alcohol, usando de 3 a 30 proporciones molares de dicho producto intermedio por cada proporción molar de dicho fosfato; y recuperar el producto final de la
10 reacción.

En una forma de realización especialmente preferida, se emplea un fosfato de alcohol, que incluye tanto los ortofosfatos ácidos de alcohol como los pirofosfatos ácidos de alcohol. En el ortofosfato ácido de alcohol puede em-
15 plearse el ester monoalcohílico, el éster dialcohílico o sus mezclas, y contener de preferencia por lo menos un grupo alcohílico de al menos 6 átomos de carbono y más especialmente de 6 a unos 20 o más átomos de carbono. En otra forma de realización, el compuesto fosforado se prepara mediante oxialco-
20 hilenación de un alcohol, que puede ser de configuración alifática o aromática, formándose luego el fosfato del mismo. Entre otros compuestos fosforados adecuados se incluyen asimismo los alcohiltiofosfatos, y de preferencia los dialcohilditiofosfatos, así como los tiofosfatos y ditiolosfosfatos de
25 los alcoholes alifáticos o aromáticos oxialcoholenados. Los compuestos fosforados adecuados se describen en la patente núm. , por lo que no se repiten aquí concretando sus tipos ni los detalles de su preparación.

La fórmula estructural arriba indicada ilustra los
30 ácidos dicarboxílicos. El anhídrido correspondiente no se

345700

12 DIC



ilustra, pero puede determinarse fácilmente partiendo de la estructura anterior. Entre los compuestos ácidos particularmente preferidos se incluyen el ácido 5, 6, 7, 8, 9,9-hexacloro-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidro-5,8-metano-2,3-naftalenedicarboxílico, el ácido 5,6,7,8,9,9-hexacloro-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidro-1,4,5,8-dimetano-2,3-naftalenedicarboxílico y el ácido 1,4,5,6,7,7-hexaclorodieciclo-(2.2.1)-5-hepteno-2,3-dicarboxílico. Otros ácidos y detalles concretos de su preparación se revelan en la patente número 307.019.

13 El ácido (o el anhídrido) se pone en reacción con la poliamina. Los grupos amínicos de la poliamina pueden ser primarios, secundarios y/o terciarios, y de preferencia por lo menos uno de los grupos amino es primario o secundario. La patente anterior arriba mencionada describía con detalle las clases adecuadas de poliaminas, entre las cuales se incluyen las siguientes:

15 a) las poliaminas de alcoholeno con y sin sustituciones, tales como la etilendiamina, N-alcohol-etilendiamina, N¹, N³-dialcohol-dietilentriamina, las dipropilentriaminas con sustituciones similares, la N¹, N², N³, N⁴-tetraalcohol-trietilentetraamina, y la trihexilentetraamina sustituida del mismo modo;

20 b) los N-alcohol-diaminoalcanos, especialmente los N-dialcohol-1,3-diaminopropanos, en los cuales el grupo alcohol contenga de aproximadamente 8 a unos 25 átomos de carbono, y entre los que se incluyen los que tienen por denominación en el mercado "Duomeen T" y "Diam 26", en los que el grupo alcohólico se deriva del sebo;

25 c) las diaminas aromáticas, tales como las orto, meta y parafenilendiaminas, las fenilendiaminas N-alcoholadas,



N,N-dialcoholadas, N,N,N'-trialcoholadas y N,N,N',N'-tetraalcoholadas, los alcanos diaminodifenílicos, el éter de diaminodifenilo, el sulfuro de diaminodifenilo, la amina, de diaminodifenilo y los compuestos diaminodifenílicos;

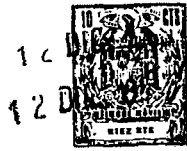
5 d) en las beta-alcoholpoliaminas (en las que por lo menos hay un grupo de alcoholo ligado al átomo de nitrógeno en el átomo beta o segundo de carbono del grupo alcoholico), tales como el producto comercial "Duomeen L 15", que es una N-beta-alcoholpropilendiamina en la que el grupo de alcoholo contiene 17 átomos de carbono (N-1-metil-heptadecilpropilendiamina).

15 El ácido (o el anhídrido) se pone en reacción con la poliamina, como se describe en la solicitud primitiva, formando una sal o un producto de neutralización, y empleándose condiciones que bien originen o bien eviten la liberación de agua. Poniéndose en reacción iguales proporciones molares de ácido y de poliamina se forma la sal simple o monosal, en tanto que si se ponen en reacción un mol de ácido y dos de amina se forma la sal doble. Se utilizan condiciones suaves o moderadas, y de preferencia se emplea un hidrocarburo aromático como disolvente. Cuando la reacción se efectúa con liberación de agua (utilizándose un mol de ácido con de 1 a 2 moles de poliamina, o bien iguales proporciones molares de anhídrido y poliamina), las sustancias reaccionantes se calientan convenientemente hasta llegar a 25 condiciones de reflujo (de 80°C a unos 250°C, y de 1/3 a 34 atmósferas) en presencia de un disolvente adecuado, mientras el agua formada durante la reacción se va extrayendo continuamente de la zona de reacción. El producto de la reacción 30 preparado con liberación de agua, es según se cree, una imi-



do-amina.

El fosfato o tiofosfato del producto de reacción del ácido (anhídrido) y la poliamina se prepara de cualquier modo adecuado. Como más arriba se ha indicado, es esencial que el compuesto de contenido fosforado se ponga en reacción en proporciones considerablemente menos que estequiométricas. Por consiguiente, se pone en reacción un mol del compuesto fosforado con de 3 a alrededor de 30n y preferiblemente de 6 a unos 12 proporciones molares del producto de reacción. La sal se prepara de un modo cualquiera apropiado, y convenientemente mezclando el producto de reacción y el compuesto fosforado a la temperatura ambiente, o bien a una temperatura elevada que en general no exceda de unos 70° C. La mezcla puede efectuarse a la presión atmosférica o bien, cuando convenga, a una presión superatmosférica comprendida en el intervalo de unas 0,34 a 6,8 atmósferas efectivas o manométricas. El tiempo de duración de la operación de mezcla oscilará entre una fracción de hora y 24 horas o más, y en general entre aproximadamente 1/4 de hora y alrededor de 4 horas. Cuando así convenga, el compuesto de contenido fosforado puede prepararse como solución en un disolvente adecuado, y luego mezclarse con el producto de reacción. Por conveniencia, el disolvente será el mismo utilizado en una etapa anterior del procedimiento, y la sal se recupera como solución en el disolvente, y se usa de esta manera como aditamento a los substratos orgánicos. Ahora bien, cuando el producto se recupere en ausencia de disolvente, o cuando el producto no sea esencialmente soluble en el substrato, la solubilidad conveniente puede obtenerse disolviendo el producto de reacción en un disolvente mutuo. Entre



los disolventes adecuados a este fin se incluyen los fenoles,
y especialmente alcohol fenoles o fenoles de polialcoholo,
en los cuales el grupo o los grupos de alcoholo contengan
de 6 a 20 átomos de carbono. El fenol puede utilizarse en la
5 concentración comprendida entre 5 % (de preferencia entre
20 %) y 200 % en peso de la sal. Ahora bien, según se ha vis-
to, la sal de la presente invención es más fácilmente solu-
ble en el substrato que la sal preparada hasta ahora, en la
técnica anterior a este invento, y por consiguiente puede no
10 necesitarse el empleo de un disolvente mutuo.

Como se ha expuesto más arriba, la sal de la presen-
te invención es particularmente ventajosa para uso en un
aceite lubricante, y especialmente en los aceites lubrican-
tes que deban satisfacer requisitos muy rigurosos. Como se
15 observará, la sal de la presente invención contiene halóge-
no, nitrógeno y fósforo en una de sus formas de realización,
y también azufre en otra de ellas. La experiencia ha demos-
trado que los compuestos que contienen estos elementos son
especialmente ventajosos para uso en los aceites lubricantes
20 sujetos a condiciones rigurosas. Ahora bien, mientras el pro-
ducto de reacción del presente invento resulta especialmente
útil en tales aceites lubricantes, se sobrentiende que tam-
bien se utiliza con ventaja en otros aceites lubricantes.
Otra ventaja de las composiciones del presente invento resi-
25 de en que algunas de estas composiciones no originarán el
oscurecimiento del aceite durante el uso.

El aceite lubricante puede ser de origen natural o
sintético. Entre los aceites naturales se incluyen los ori-
ginados del petróleo, así como los de origen animal, marino
30 o vegetal. Los aceites lubricantes sintéticos son de los di-

2 DIC.



versos tipos descritos en la patente principal.

Los productos de la presente invención se utilizan también en la estabilización de grasas que se hacen componien-
do uno o más agentes espesantes con un aceite de origen na-
5 tural o sintético.

La sal de la presente invención se utiliza como adi-
tamento a la grasa o aceite lubricante, en concentración pe-
queña pero estabilizante. Según el empleo a que especialmen-
te se dediquen, las sales aditivas pueden utilizarse en una
10 concentración aproximada de 0,01 % a 25 % y, de preferencia,
en la de alrededor de 0,05 % a aproximadamente 10 % en peso
del aceite. Estas concentraciones y las que siguen están
basadas en el constituyente activo, y no incluyen el fenol
disolvente o solubilizante, cuando se utilice. Son concen-
15 traciones tipo las siguientes: para el aceite lubricante
usual, de 0,01 % a 2 %; para trabajos más duros, de alrede-
dor de 1 % a un 20 % aproximadamente; para aceites de corte,
de laminación, aceites solubles o compuestos de embutición
o trefilado, de 0,1 % a 10 %; para valvulinas, de 0,1 % a
20 15 %. Utilizado en la formulación de una grasa, el aditamen-
to se usa en concentración aproximadamente comprendida entre
0,5 % a 5 % en peso del componente oleoso.

Los ejemplos que siguen tienen por objeto ilustrar
convenientemente la novedad y utilidad de la presente inven-
25 ción, pero no han de tomarse como indebidamente limitativos
de la misma.

EJEMPLO I

Como antes se ha expuesto, las sales se preparan uti-
30 lizando el producto de reacción en un exceso comprendido en-



tre 3 y alrededor de 20 moles del mismo por cada mol del compuesto fosforado, porque estas sales presentan propiedades mejoradas en comparación con las sales preparadas a base de utilizar el producto de reacción y el compuesto fosforado en proporciones estequiométricas, o bien el compuesto fosforado en exceso. Esto se ilustra en los presentes ejemplos, en los cuales se prepararon y evaluaron sales que contenían el compuesto fosforado en diferentes proporciones.

Se preparó una partida maestra del producto de reacción, de la cual se usaron luego lotes o partidas por separado para preparar las diferentes sales. La partida maestra del producto de reacción se preparó formando la imido-amina por reacción, en proporciones aproximadamente equimolares, de anhídrido 5,6,7,8,9,9-hexacloro-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidro-5,8-metano-2,3-naftalenodicarboxílico (al que en la patente principal, y en la presente solicitud, se denomina para mayor brevedad anhídrido "A") con N-alcoholo-1,2-diaminopropano en el que el alcoholo contiene 18 átomos de carbono. Esta amina puede obtenerse en el mercado bajo la denominación registrada de "Duomeen L-15", y es una beta-alcohol diamina. El producto de reacción se preparó poniendo en reflujo, a una temperatura de hasta 120° C, 1700 gramos (4 moles) de anhídrido "A", 1.500 g (4 moles más 10 % de exceso) de Duomeen L-15, y 3.000 g de tolueno. Durante el reflujo se extrayeron aproximadamente 92 ml de agua, prolongándose el reflujo hasta que dejó de liberarse agua. La mezcla de reacción fué tratada con carbonato potásico anhidro, y filtrada. De la mezcla de reacción se tomó una muestra de 100 g, y se destiló para quitarle el disolvente. El producto exento de disolvente era un aceite ambarino claro, y al aná-



lisis dio un equivalente de nitrógeno básico de 1,50 mg/g, que se corresponde con el equivalente teórico de nitrógeno básico de 1,515.

5 Como más arriba se ha expuesto, se prepararon un número de diferentes sales de fosfato. Este fosfato empleado en este ejemplo es una mezcla de ortofosfato ácido de mono y di-tridecilo. Se prepararon diferentes sales mezclando íntimamente las proporciones necesarias del fosfato con el producto de reacción, y calentando al baño de vapor (temperatura aproximada, 97° C). Estas diferentes sales contenían el
10 producto de reacción y el fosfato en proporciones tales que daban una relación de equivalente básico (producto de reacción) a equivalente ácido (fosfato) de 1 ; 1, 2 : 1 y 8 : 1.

15 La sal de relación 1 : 1 se preparó mezclando 100 g de la solución del producto de reacción y 27 g del fosfato, después de lo cual se extrajo el tolueno disolvente por destilación al vacío a 97° C, y se recuperó la sal en forma de pasta espesa, de color ámbar oscuro.

20 La sal de relación 2 : 1 se preparó mezclando 100 g de la solución del producto de reacción con 13,5 g del fosfato. El tolueno disolvente se extrajo por destilación al vacío, y la sal se recuperó en forma de aceite espeso de color ámbar oscuro.

25 La sal de relación 8 : 1 se preparó mezclando 120 g de la solución del producto de reacción con 4 g del fosfato. El disolvente (tolueno) se extrajo por destilación al vacío, recuperándose la sal en forma de aceite viscoso de color ámbar claro.

12 DIC



EJEMPLO II

La sal de este ejemplo es el fosfato de nonilfenol polioxietilenado del producto de reacción del anhídrido "A" con dietilentriamina, con una relación de equivalentes básico a ácido de 6:1; El producto de reacción se prepara mediante adición gradual de 213 g (0,5 mol) de anhídrido "A" a 258 g (2,5 moles) de dietilentriamina, a lo largo de un periodo de una hora. A continuación de esto, se añaden 200 ml de benceno, y la mezcla se calienta y se pone en reflujo durante alrededor de 1,5 horas. Durante el reflujo se extraen aproximadamente 9 ml de agua. El benceno se separa por destilación en baño de vapor. El exceso de dietilentriamina se extrae por destilación en alto vacío. A este punto, la mezcla de reacción es un sólido quebradizo de color amarillo-anaranjado, con un peso de equivalente de nitrógeno básico de 220 g. El producto se muele hasta convertirlo en un polvo fino, siendo luego lavado varias veces con agua, disuelto en metanol y secado con sulfato sódico anhidro. Esto va seguido de un filtrado y evaporación del metanol, lo que deja un líquido rojo, viscoso y transparente, que cristaliza dando un sólido rojo al dejarlo reposar. El producto tiene un peso de equivalente de nitrógeno básico de 262 g. Esto corresponde a un equivalente de nitrógeno teórico de 255 para el producto de reacción equimolar que, como antes se ha expuesto, es según se cree, una imido-amina.

La sal se prepara mezclando a la temperatura ambiente, con profunda agitación, 6 equivalentes básicos del producto de reacción de anhídrido "A" y dietilentriamina con 1 equivalente ácido del fosfato de nonilfenol polioxietilenado. El producto se recupera en forma de líquido viscoso de color

345700



pardo.

EJEMPLO III

La sal de este ejemplo es el ditiofosfato del producto de reacción preparado tal como se describe en el ejemplo II, con una relación de equivalente básico a ácido de 8:1. El ditiofosfato usado en este ejemplo es el ditiofosfato de di-sec-octilo. La sal se prepara mezclando con profunda agitación, a la temperatura ambiente, 8 equivalentes básicos del producto de reacción de anhídrido "A" y dietil-

5

10

lo

lentriamina con 1 equivalente ácido de ditiofosfato de di-sec-octilo. El producto se recupera en forma de líquido viscoso de color pardo.

EJEMPLO IV

La sal de este ejemplo es la de relación de equivalente básico a ácido de 10:1 de las sales mixtas de ortofosfato ácido de mono y di-octilo de la monosal preparada por reacción de ácido "A" y "Duomeen T", en proporciones equimolares. Como antes se ha expuesto, el "Duomeen T" es N-al-

15

coholo-1,3-diaminopropano, en el que el grupo alcohílico contiene de 12 a 20 átomos de carbono, y principalmente de 16 a 18 átomos de carbono. El ácido "A" y el "Duomeen T" se mezclan en proporciones equimolares a la temperatura ambiente y con íntima agitación. Para mayor facilidad de manipulación y reacción, el ácido "A" se prepara como solución en

20

benceno, a la cual se añade el "Duomeen T". Terminada la reacción, se extrae de la mezcla el disolvente y se recupera la monosal en forma de material viscoso. A este producto se le añade uno 0,1 de proporción equivalente de los ortofosfatos ácidos mixtos de mono y di-octilo, y se agita íntimamente a la temperatura ambiente hasta que la reacción

25

30



se termina.

EJEMPLO V

La sal de este ejemplo es la de relación de equivalente básico a ácido de 8:1, de ditiofosfatos mixtos de mono y di-decilo, y del producto de reacción de ácido "A" y "Duomeen T" preparado por reacción de dos proporciones molares de "Duomeen T" con una proporción molar de ácido "A", a la temperatura ambiente y con íntimo mezclado. La reacción se efectúa convenientemente en benceno como disolvente, del cual se recupera la sal doble. Los ditiofosfatos mixtos de mono y di-decilo se añaden en la relación de 1 equivalente ácido por cada 8 equivalentes básicos. La sal se prepara mezclando íntimamente las sustancias en reacción a la temperatura ambiente.

15 EJEMPLO VI

La sal de este ejemplo se prepara poniendo primero en reacción proporciones equimolares de anhídrido "B" (anhídrido 5,6,7,8,9,9-hexacloro-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidro-1,4,5,8-dimetano-2,3-naftalen-dicarboxílico) y "Diam 26". Como antes se ha dicho, el "Diam 26" es esencialmente igual al "Duomeen T". Esta reacción se lleva a cabo poniendo en reflujo el anhídrido "B" y el "Diam 26" en benceno como disolvente, con extracción concomitante del agua formada durante la reacción. A seguido de terminarse la reacción, se mezclan mutuamente una proporción equivalente de 0,1 del fosfato de nonilfenol polioxi-etilenado que contiene un promedio de unos cinco grupos polioxi-etilenados con la mezcla de reacción de anhídrido "B" y "Diam 26". La mezcla resultante se agita a la temperatura ambiente durante un tiempo suficiente para efectuar la formación de la sal.

4.12.67

- 14 -

345700

12 D



EJEMPLO VII

La sal de este ejemplo se prepara poniendo primero en reacción proporciones equimolares de ácido "HET" (ácido 1,4,5,6,7,7-hexaclorodiciolo-(2.2.1)-5-hepteno-2,3-dicarboxílico) y "Duomeen T". La reacción se lleva a cabo convenientemente en presencia de éter etílico como disolvente, y la mezcla de reacción se agita íntimamente a la temperatura ambiente hasta la terminación de la reacción. A la mezcla de reacción se le añaden 0,125 proporciones equivalentes de tiofosfato de dodecilo, agitándose luego a la temperatura ambiente hasta que se efectúa la formación de la sal.

EJEMPLO VIII

Algunas, determinadas, de las sales preparadas del modo descrito en los ejemplos precedentes se ensayaron mediante valoración de los aceites lubricantes que las contenían, en la máquina de Falex. El procedimiento se describe en el libro "Lubricant Testing" ("Ensayo de lubricantes") de E.G. Ellis, editado por Scientific Publication (Great Britain) Limited, 1953, págs. 150-154. La máquina de Falex consta de una espiga giratoria que marcha apoyada entre dos cojinetes de forma de V que tienen carga de resorte contra la espiga y están provistos de medios para hacer variar la carga. El aceite a ensayar se echa en un canalón metálico en el que se hallan sumergidos en parte la espiga y los cojinetes. La máquina se hizo funcionar durante cinco minutos en cada caso, con cargas crecientes por incrementos de 113,3 kg hasta producirse el agarrotamiento o "gripado". Los datos registrados incluyen la temperatura del aceite con cada carga, y el par resistente en centímetros-kilogramo (cm. kg) para cada carga, así como el desgaste, determinado és-

te por cómputo del número de muescas en que se hace avanzar un mecanismo de carga a fin de mantener la carga deseada. Cada muesca equivale aproximadamente a 0,000056 cm. Son preferidos como aditamentos los que dan baja temperatura, bajo par resistente y poco desgaste. La máxima carga y el tiempo (minutos) a esta carga para llegar al agarrotamiento se registran más adelante en un cuadro, así como la temperatura del aceite. En este caso se prefiere la máxima temperatura, porque significa que el aceite está trabajando satisfactoriamente a una temperatura superior.

El aceite lubricante empleado en este ejemplo es una mezcla de aceites lubricantes comerciales exenta de aditivos y preparada para que dé una viscosidad de 113,8 cS a 38°C y de 11,73 cS a 100°C, lo que se aproxima a un índice S.A.E. de 85.

La prueba nº 1 de la tabla siguiente está hecha utilizando el aceite lubricante sin aditamento alguno y, por tanto, es la de control o comparación.

La prueba nº 2, está hecha con otra muestra del aceite lubricante, a la que se le había añadido un 10% en peso de la sal preparada del modo descrito en el Ejemplo I, con una relación de equivalente básico a ácido de 1:1

La prueba nº 3 está hecha utilizando otra muestra del aceite lubricante, a la que se había añadido un 10% en peso de la sal preparada según el ejemplo I, con una relación de equivalente básico a ácido de 2:1.

La prueba nº 4, está hecha utilizando otra muestra del aceite lubricante, a la que se había añadido un 10% en peso de la sal preparada según el ejemplo I, con una relación de equivalente básico a ácido de 8:1.

345700

2 DIC



Tabla I

	<u>Carga, kg</u>	113	226	340	453	566	680
	<u>Prueba nº 1.</u>						
5	Temp. °C.	104	146	-	-	-	-
	Par, cm.kg	8-10	11,5-S	-	-	-	-
	Desgaste muescas	0	0-S	-	-	-	-
	<u>Prueba nº 2.</u>						
	Temp, °C.	79	123	156	179	210-S	-
10	Par, cm.kg	8-10	16-19,5	22-26	26-30	32->126	-
	Desgaste muescas	0	0	2	7	5-5	-
	<u>Prueba nº 3.</u>						
	Temp. °C.	76	116	167	189	218-S	-
15	Par, cm.kg	7-10	13-18	22-24	25-27,5	30->126	-
	Desgaste muescas	0	0	2	8	0-S	-
	<u>Prueba nº 4.</u>						
	Temp. °C.	63	102	136	178	193	216
20	Par, cm.kg	6-10	11,5-17	16-19,5	22-26	26-30	29-34,5
	Desgaste muescas,	0	0	4	5	8	10

S= agarrotamiento

345700



Tabla II

Condiciones de agarrotamiento

<u>Prueba Nº</u>	<u>Carga Kg.</u>	<u>Tiempo (Minutos)</u>	<u>Temperatura, °C.</u>
5 1	226	1,1	146
2	566	1,1	210
3	566	0,8	218
4	793	0	238

Resulta claro que en las pruebas en que se emplearon las sales que tenían relaciones de equivalente básico a ácido de 1 : 1 (prueba nº 2) y de 2 : 1 (prueba nº 3) sobrevino el agarrotamiento en ambas para una carga de 566 kg. En contraste, con el aceite que contenía la sal de relación de equivalente básico a ácido de 8 : 1 (prueba nº 4) no se llegó al agarrotamiento hasta la carga de 793 kg. Los datos demuestran también que el desgaste fué muy ligero. Estos datos ponen de manifiesto el sorprendente efecto obtenido con la sal en la que el producto de reacción estaba en exceso, en relación con el compuesto de fósforo.

20

EJEMPLO IX

En este ejemplo se comparan los resultados de valoraciones hechas con sales cuyos equivalentes básico a ácido estaban en las relaciones de 1 : 1, 2 : 1, 10 : 1 y 15 : 1. Estas pruebas se hicieron esencialmente de la misma manera indicada en el ejemplo anterior, con la excepción de que el aceite lubricante usado en este ejemplo fué un aceite de base comercial para mecanismos de engranaje o cajas de cambio, tipo S.A.E. 90, exento de aditivos. Las sales utilizadas en este ejemplo se prepararon con las mismas sustancias reaccio-

30



nantes y de la misma manera que se ha indicado en el ejemplo I.

La prueba nº 5 se hizo con una muestra del aceite lubricante sin aditamento alguno y, por tanto, es la de comparación o control.

Las pruebas núms. 6 a 9 se hicieron con muestras del mismo aceite lubricante, que contenían 10 % en peso de la sal de relación de equivalente básico a ácido de 1 : 1, 2 : 1, 10 : 1 y 15 : 1, respectivamente. Los resultados de ensayo se dan en las siguientes tablas III y IV.

345700

12 DIC.



TABLA III

	<u>Carga, Kg.</u>	113	226	340	453	566	680	793
	<u>Prueba Nº 5 (control)</u>							
	Temp., °C	81	110-S	-	-	-	-	-
5	Par, cm.kg.	7-8	S	-	-	-	-	-
	Desgaste, mues- cas	0	0-S	-	-	-	-	-
	<u>Prueba nº 6 (1:1)</u>							
	Temp. °C.	75	134	173	195	232	-	-
10	Par, cm.kg	6-7	16-18	22-25	25-29	32-115	-	-
	Desgaste mues- cas,	0	0	4	9	0-S	-	-
	<u>Prueba nº 7 (2:1)</u>							
	Temp, °C	76	138	174	196	238	-	-
15	Par, cm.kg	4,5-7	15-18	19,5-22	23-26	20-115	-	-
	Desgaste mues- cas,	0	0	2	7	3-S	-	-
	<u>Prueba nº 8 (10:1)</u>							
	Temp. °C	68	118	149	184	211	248	393
	Par, cm.kg	4,5-6	11-16	16-18	22-24	26-29	30-345	40-121
20	Desgaste, mues- cas	0	0	5	8	12	20	>111
	<u>Prueba nº 9 (15:1)</u>							
	Temp. °C	73	117	147	185	218	274	-
	Par, cm.kg	6-7	14-19,5	18-22	24-27,5	30-36	38-92	-
25	Desgaste, mues- cas	0	0	7	6	12	115	-

S= agarrotamiento.

345700



Tabla IV

Condiciones de agarrotamiento

<u>Prueba n°</u>	<u>Carga kg</u>	<u>Tiempo min.</u>	<u>Temp. °C</u>
5	226	< 0,1	110
6	566	1,57	232
7	566	1,57	238
8	793	1	393
9	680	2,17	274

10 Como puede verse en las pruebas hechas con las sa-
les que tenían una relación de equivalente básico a ácido
de 1:1 (prueba n° 6) y el 2:1 (prueba n° 7) se experimentó
agarrotamiento en ambas a los 566 kg. En la prueba n° 8 que
se hizo con la sal de relación de equivalente básico a áci-
15 do de 10:1 no se sufrió agarrotamiento hasta llegar a la car-
ga de 793 kg. En la prueba que se hizo usando la sal de
15:1 de relación de equivalente básico a ácido, no se lle-
gó al agarrotamiento hasta la carga de 680 kg. Estos datos
vuelven a poner de manifiesto los sorprendentes beneficios
20 de utilizar las relaciones críticas de equivalente básico
a ácido expuestas en la presente solicitud.

EJEMPLO X

Se utiliza como aditamento en la grasa, en concen-
tración de 1% en peso, la sal preparada como se indica en
25 el ejemplo I, con relación de equivalente básico a ácido de
8:1. Este aditivo se incorpora a un aceite lubricante comer-
cial de tipo continental medio, de una viscosidad S.A.E. de
20. El 92% aproximadamente del aceite lubricante se mezcla
luego con alrededor de 8% en peso de estearato de litio. La
30 mezcla se calienta a unos 232°C, con agitación constante.

345700

La grasa así obtenida se enfria a continuación, sin dejar de agitar, a unos 121°C y se sigue luego enfriando lentamente hasta la temperatura ambiente.

5 La estabilidad de la grasa se ensaya con arreglo al método ASTM D-942, en el cual se coloca una muestra de la grasa en una bomba, y se mantiene a una temperatura de 121°C. En la bomba se introduce oxígeno, y el tiempo necesario para que la presión caiga a 0,34 atmosferas se toma como periodo de inducción. Una muestra de la grasa sin el aditamento tendrá un periodo de inducción aproximado de 8 10 horas. En cambio, una muestra de la grasa que contenga un 1% en peso del aditivo, tendrá un periodo de inducción de más de 100 horas.

15 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 5 de octubre de 1.966, con el número 584.338, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

N O T A .

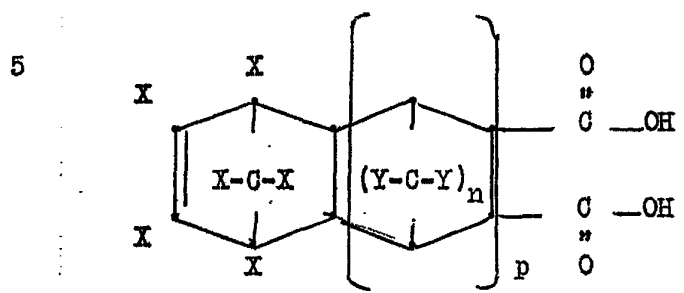
25 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Ier. Certificado de Adición, en España, son los siguientes:

30 1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 307.019, expedida en 10 de Marzo de 1965 por " Procedimiento para producir un producto de reacción de ácido-amina-fosfato, caracterizadas porque dicho procedimiento comprende las etapas de: poner en reacción un com-

2 DIC.



puesto seleccionado de entre el grupo que consta de (1) un ácido polihalopolihidropoliciclicodicarboxílico que tiene por estructura general la siguiente:



10 en la que X se selecciona de entre los radicales de halógeno, hidrógeno y alcoholo que tengan de 1 a 10 átomos de carbono, siendo de halógeno por lo menos dos de estas X, en tanto que Y se selecciona de entre los radicales de halógeno, hidrógeno y alcoholo que tengan de 1 a 10 átomos

15 de carbono, n es 0 ó 1, y p es de 0 a 4, y (2) un anhídrido de un ácido que tiene dicha estructura general, con una poliamina: poner en reacción el producto intermedio resultante con un fosfato seleccionado de entre el grupo que consta de fosfatos de alcoholo y tioposfatos de alcoholo,

20 usando de 3 a 30 proporciones molares de dicho producto intermedio por cada proporción molar de dicho fosfato; y recuperar el producto final de la reacción.

25 2ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, según las cuales el producto intermedio resultante de poner en reacción el ácido o anhídrido con la poliamina se pone a su vez en reacción con el fosfato, usando de 6 a 12 proporciones molares de dicho producto intermedio por cada proporción molar del fosfato.

30 3ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1 o la 2, según las cuales se pone en reacción con la poliamina

M 2 DIC.



un compuesto seleccionado de entre el grupo que consta de:
ácido 5,6,7,8,9,9-hexacloro-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidro-5,8-
metano-2,3-naftalenodicarboxílico; ácido 5,6,7,8,9,9-hexacloro-
ro-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidro-1,4,5,8-dimetano-2,3-nafta-
5 lenodicarboxílico; ácido 1,4,5,6,7,7-hexaclorodieciclo-(2.2.1)-
5-hepteno-2,3-dicarboxílico; y los anhídridos correspondien-
tes.

4a.- Mejoras de acuerdo con cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 a 3, según las cuales dicha poliamina es una po-
10 liamina de alcoholeno.

5a.- Mejoras de acuerdo con cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 a 3, según las cuales dicha poliamina es un dia-
minocalcano N-alcoholado que contiene de alrededor de 3 a
unos 25 átomos de carbono en el grupo de alcoholo.

15 6a.- Mejoras de acuerdo con cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 a 5, según las cuales el fosfato es una mezcla
de fosfatos de mono y dialcoholo que contienen de aproxima-
damente 6 a unos 20 átomos de carbono en los grupos de alco-
hilo.

20 7a.- Mejoras de acuerdo con cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 a 5, según las cuales el fosfato comprende di-
tiofosfatos de dialcoholo que contienen de alrededor de 6 a
unos 20 átomos de carbono en los grupos de alcoholo.

25 8a.- Mejoras de acuerdo con cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 a 7, según las cuales el ácido o anhídrido se
pone en reacción con la poliamina en presencia de un disol-
vente.

30 9a.- Mejoras de acuerdo con cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 a 8, según las cuales el ácido o el anhídrido
se pone en reacción con la poliamina a una temperatura a la

4.12.67

- 24 -

345700

12 DI



cual se evita la liberación de agua del producto.

10^a.- Mejoras de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, según las cuales el ácido o el anhídrido se pone en reacción con la poliamina a una temperatura comprendida dentro del intervalo de 80^o C a 250^o C, en el cual se libera agua del producto.

11^a.- Un procedimiento para estabilizar un lubricante oponiéndose a su deterioro durante el almacenaje o el uso, procedimiento que comprende el recurso de añadirse de 0,01 % a 25 % en peso de un producto de reacción de ácido-amina-fosfato preparado por el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

12^a.- Mejoras introducidas en en objeto de la patente principal número 307.019.

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

Esta Memoria consta de veinticinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

M. S. D. O. 1977

Madrid,

P. A.
Alberto de Elzaguera
E. A. T. E. S.

345700