

357440

P.-39.166

B 3011
Case U.S. 659.888
ICB(AMS)

Memoria descriptiva



2100

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de ROHM AND HAAS COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en Independence Mall West, Filadelfia,
Pensilvania, Estados Unidos de América

por: "UN METODO DE PREPARAR UNA COMPOSICION FLUIDA
FUNCIONAL A BASE DE ALQUENILSUCCINATOS"
(Clase Internacional C101, C10m, C07e)

19.9.68

- 1 -



2

Esta invención se refiere a alkenilsuccinatos y a su empleo en composiciones funcionales tales como combustibles y lubricantes.

5 Los motores de combustión interna utilizados para vehículos dedicados a desplazamientos cortos (es decir, el régimen de marcha denominado de parada y arranque) no alcanzan su temperatura de operación mas eficiente. Por ello, grandes cantidades de productos indeseables producidos por la combustión incompleta del combustible y productos de oxidación de los lubricantes y de otras proceden-
10 cias, insolubles en el aceite, se acumulan dentro del motor de combustión interna. Si estos productos indeseables se depositan en las partes del motor, el resultado es una ulterior reducción de la eficiencia del mismo. Para evitar la acumulación de materia extraña y la deposición de lodos,
15 se emplea un dispersante como aditivo incorporado al aceite lubricante, de tal modo que la materia extraña y los lodos insolubles en el aceite puedan permanecer en suspensión en éste y no se depositen en ninguna de las partes vitales del motor.
20

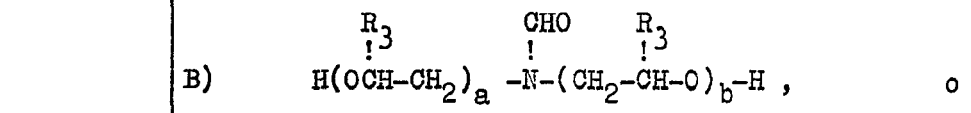
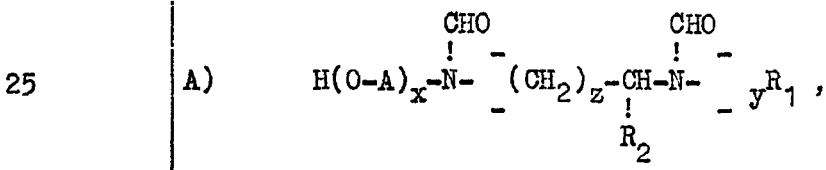
Aparte del problema de los depósitos en el motor, los productos de la combustión del combustible pueden ocasionar un desgaste excesivo, especialmente cuando el motor está funcionando en condiciones relativamente frías, lo
25 cual da por resultado una acumulación de humedad y de productos ácidos en las superficies del motor. Esta acumulación provoca el desgaste en diversas partes del motor.

Es un objeto de esta invención preparar nuevos compuestos que pueden incorporarse en los aceites lubrican-
30 tes o en los combustibles hidrocarbonados líquidos para el

propósito de dispersar los lodos, inhibir la corrosión y actuar como agentes anti-desgaste.

5 Los nuevos compuestos objeto de esta invención se preparan haciendo reaccionar un anhídrido alkenilsuccínico, ácido alkenilsuccínico o ácido alkenilsuccinámico y al menos un hidroxí-compuesto que contiene el grupo formamido representado por las fórmulas A, B y C. Alternativamente, pueden utilizarse dihaluros o diésteres alkenilsuccínicos como el componente ácido en la preparación de los nuevos alkenilsuccinatos. Los compuestos de esta invención son útiles como dispersantes en sistemas de aceites lubricantes y de combustibles. Pueden emplearse en el intervalo comprendido entre el 0,005 y el 15% en peso de la composición del aceite o del combustible. Los compuestos de esta invención, cuando se evalúan de acuerdo con varios ensayos normalizados, exhiben una notable actividad como dispersantes.

10 Los nuevos alkenilsuccinatos que contienen el grupo formamido se preparan haciendo reaccionar (1) un anhídrido alkenilsuccínico, un ácido alkenilsuccínico o un ácido alkenilsuccinámico y (2) al menos un hidroxí-compuesto que contiene el grupo formamido de las siguientes fórmulas:

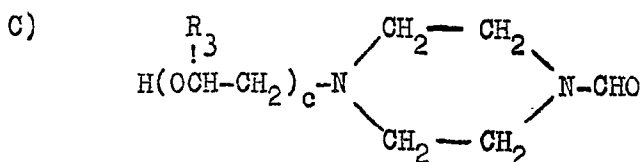


30

18.9.68



24



5 donde A es un grupo alquileno que tiene de 2 a 4 átomos de carbono,

R₁ es hidrógeno, un grupo (C₁-C₂₄)-alcohilo, un grupo (C₅ a C₇)-cíclico alifático, fenilo, bencilo, o un fenilo (C₁ a C₄)-alcohol-sustituído.

10 R₂ Y R₃ se seleccionan independientemente de entre hidrógeno y metilo,

a es un número entero que tiene un valor de 1 como mínimo,

15 b es un número entero que tiene un valor de 1 como mínimo y la suma de a más b tiene un valor comprendido entre 2 y 30.

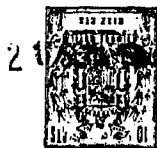
c es un número entero que tiene un valor comprendido entre 1 y 5,

20 x es un número entero que tiene un valor comprendido entre 1 y 30, preferiblemente de 1 a 4,

y es un número entero que tiene un valor comprendido entre 0 y 4, y

z es un número entero que tiene un valor comprendido entre 1 y 5.

25 El compuesto alkenilsuccínico podrá hacerse reaccionar también con una mezcla de diversas proporciones de los hidroxi-compuestos que contienen el grupo formamido descritos en las fórmulas A, B y C. Los hidroxi-compuestos que contienen el grupo formamido comprendidos dentro del
30 alcance de las fórmulas A y C, cuando se emplean concurren-



temente con uno o más alcoholes de fórmula B, pueden actuar como terminadores de cadena en la reacción del poliéster.

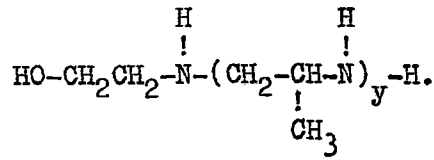
Típicamente A puede representar etileno, butileno, o propileno. Grupos representativos R_1 son hidrógeno, metilo, etilo, butilo, octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, octadecilo, tetracosilo, ciclopentilo, ciclohexilo, fenilo, metilfenilo, butilfenilo, xililo, dibutilfenilo y bencilo.

Las formamidas de Fórmula A son generalmente una clase conocida de compuestos. Cuando, en la fórmula A, x es 1 e y es 0, las formamidas se pueden obtener por la reacción, de modo convencional, de un aminoalcohol o aminoalcohol N-sustituído con monóxido de carbono en presencia de un catalizador y de un disolvente. Puede prepararse la N-metil-N-hidroxi-etilformamida a partir de metilamino-etanol y monóxido de carbono, utilizando un disolvente de metanol y una solución al 50% de colina en metanol como catalizador. De modo semejante se prepara la hidroxietil-formamida a partir de etanolamina y monóxido de carbono. Estas reacciones se describen en la Patente de Estados Unidos número 2.793.211.

La clase general de formamidas N-sustituídas de fórmula A en las que x es dos o más, y es uno o más y R_1 es un radical hidrocarbonado puede prepararse por métodos bien conocidos. Por ejemplo, se hace reaccionar un aminoalcohol, esto es, $\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{NH}_2$, $\text{HO-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_2$, etc., con y moles de propileno-imina para dar el correspondiente compuesto hidroxipoli-amino-alkileno, es decir:

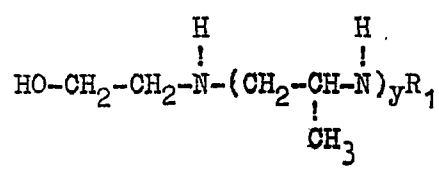
30

18.9.68



5 La alcoholación de la amina primaria puede conseguirse con el haluro apropiado (R_1X , donde R_1 es como se ha definido anteriormente y X es el cloruro o bromuro) en presencia de un aceptor de haluros de hidrógeno, tal como el carbonato sódico, para dar lo siguiente:

10



15

20

25

30

Haluros representativos son cloruro de metilo, cloruro de butilo, cloruro de decilo y cloruro de bencilo. La formulación de este producto intermedio puede efectuarse fácilmente con formiato de etilo a temperaturas de reflujo o con ácido fórmico a temperaturas de reflujo. La condensación con el óxido o diol de alquileo apropiado, esto es, óxido de etileno, óxido de isopropileno, 1,3-propileno diol, etc., en presencia de un catalizador ácido, éste es, de ácido p-tolueno sulfónico, dará entonces por resultado la formanida N-sustituída deseada. La clase de compuestos de fórmula A en que y y z son mayores de 1 ó incluso cuando y ó z son iguales a 1 pueden prepararse partiendo de una alquilenopiliamina apropiada y haciendo reaccionar ésta con el haluro de alcoholo deseado en presencia de un aceptor de ácidos tal como el carbonato sódico. La alquilenopiliamina N-sustituída resultante se hace reaccionar entonces con un óxido de alquileo tal como el óxido de etileno,

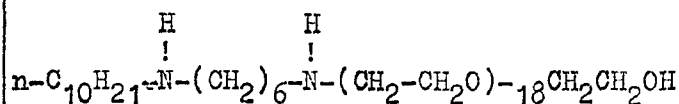


y este producto se somete seguidamente a la formilación para dar el compuesto de fórmula A deseado. Entre las al-
kilenopoliaminas representativas pueden citarse la etile-
no diamina, la dietilenotriamina, la trietilenotetramina,
5 la tetraetilenopentamina y la hexametileno diamina.

Las descripciones que siguen son ilustrativas de métodos bien conocidos para preparar compuestos dentro del alcance de la fórmula A.

Preparación A

10 Un matraz de 3 bocas de fondo redondo se equipó con un termómetro, agitador y condensador de reflujo. Se introdujeron en el matraz 116 g de hexametileno diamina, 176 g. de cloruro de n-decilo, 50 g. de benceno y una so-
15 lución que contenía 55 g. de carbonato sódico. Se calentó la solución hasta llevarla a reflujo del benceno y se mantuvo en tales condiciones aproximadamente una hora. Se dejó enfriar la mezcla de reacción, se separó la capa de benceno y, en un aparato de destilación adecuado, se expul-
20 só el benceno dejando un residuo que contenía n-decil hexametileno diamina. Este residuo se añadió entonces a un matraz de tres bocas provisto de un termómetro, agitador y tubos de entrada y salida de gases. Se hizo borbotear óxido de etileno a través de estamezcla a 130°C. Se aisló el
25 producto de la siguiente estructura



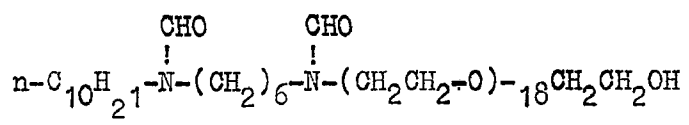
30 Se añadieron a la N-polietoxi-N'-decil hexametileno diamina en benceno 110 g. de formiato de etilo. Se calentó la solución hasta reflujo del benceno y se mantuvo así duran-

18.9.68



21 SEP

te 2 horas. Se retiró entonces el condensador de reflujo y se expulsaron de la mezcla el benceno, etanol y formiato de etilo sin reaccionar: El residuo contenía el producto deseado, N-formil-N-hidroxiethyl(polióxietil)₁₈-N'-formil-N'-decil hexametileno diamina de la siguiente estructura:

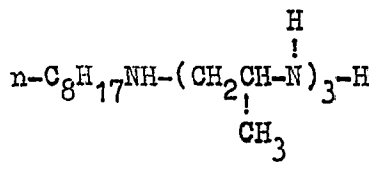


10

Preparación B

Un matraz de tres bocas de fondo redondo se equipó con un termómetro, tubo de entrada de gas, agitador y condensador de reflujo. Se añadieron al matraz 130 g. de n-octilamina y 32 g. de benceno. Se añadió después a la solución propileno imina a la temperatura ambiente. El producto principal que se aisló de la mezcla fué 2,2-(2-octilaminoisopropilamino)isopropilamina y tenía la estructura siguiente:

20



25

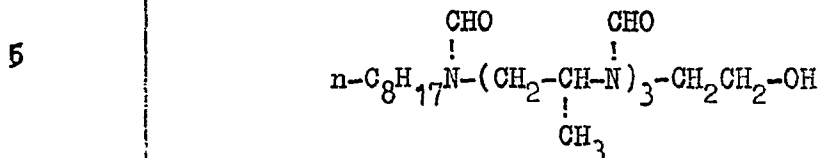
30

Esta tetraamina (175g.) se disolvió en benceno en un matraz de tres bocas equipado con un termómetro, tubos de entrada y salida de gases y agitador. Se pasó óxido de etileno por el sistema mantenido a una temperatura próxima a la del ambiente, con lo que se formó el mono-aducto. Se añadió ácido fórmico (162 g.) al aducto de óxido de mono-etileno y se mantuvo la solución a reflujo de benceno duran-



21

te 3 horas. El producto aislado de esta reacción fué el alcohol 3,6,9,12-tetraazaformil-4,7,10-trimetileicosílico y tenía la estructura siguiente:



Preparación C

10 Un matraz de 3 bocas de fondo redondo de equipó con un termómetro, agitador y condensador de reflujo. Se añadieron al matraz 22,5 g. de 2-amino-etanol, 10 g. de benceno, 32 g. de cloruro de etilo y una solución que contenía 27 g. de carbonato sódico. Se calentó la solución

15 hasta llevarla a reflujo del benceno y se mantuvo en tales condiciones durante media hora. Se enfrió la mezcla de reacción, se separó la capa de benceno y, en un aparato de destilación adecuado, se eliminó el benceno por destilación. Se añadieron al residuo 48 g. de formiato de etilo, se elevó la temperatura hasta 50°C y se agitó la mezcla a esta

20 temperatura durante 1 hora. Se expulsaron de la mezcla de reacción el formiato de etilo sin reaccionar y el etanol dejando aproximadamente 90 g de N-(2-hidroxietyl)-N-etilformamida bruta.

25 Los dihidroxi-compuestos comprendidos dentro del alcance de la fórmula B pueden prepararse por la reacción de dietanolamina o dipropanolamina con un compuesto capaz de generar un radical formilo, tal como el formiato de etilo. La alcoxilación del dihidroxi-producto se verifica por

30 procedimientos normalizados utilizando óxido de etileno,

18.9.68

21 SEP 1968



óxido de propileno o partes de ambos óxidos de alqueno mencionados.

Preparación D

5 Se prepara la dietanolformamida como sigue: se cargan 210 gramos (2 moles) de dietanolamina en un matraz de reacción provisto de un agitador, un condensador de reflujo, un termómetro y un embudo de gotas. Se calienta la carga con agitación a una temperatura de 95-100°C y a continuación se añaden 163 gramos (2,2 moles) de formiato de etilo a lo largo de un período de una hora. Se calienta después la mezcla a reflujo durante 4 horas. Se expulsan de la mezcla de reacción por destilación el etanol y el formiato de etilo sin reaccionar, elevando la temperatura del matraz a 130°C, y reduciendo luego gradualmente la presión del sistema a 10 mm. para asegurar una expulsión completa. Se recuperó un producto de color claro y transparente, la dietanolformamida, como residuo agotado, y se caracterizó por las siguientes propiedades:

20

Análisis Elemental:

Calculado para $C_5H_{11}NO_3$: 10,51% N; 36,05% O

Encontrado 10,4% N; 36% O

Índice de Hidroxilo calculado, 842; encontrado, 828

25

Los compuestos de fórmula C se preparan por la formilación de 2-hidroxietilpiperazona con un compuesto generador de formilo tal como el formiato de etilo. El producto de la reacción, la N-hidroxi-etil-N'-formilpiperazina, puede alcoxilarse por procedimientos convencionales.

30

18.9.68



Preparación E

Se mantuvieron a reflujo 130 gramos de 1-piperazinoetanol durante un período de 4 horas con un exceso del 10% molar de formiato de etilo. Se recuperó la formamida como un residuo agotado expulsando por destilación el formiato de etilo que no había reaccionado y el etanol mientras se reducía gradualmente la presión a 100 mm Hg y se mantenía la temperatura del matraz a un máximo de 100°C. La N-hidroxietil-N'-formilpiperazina obtenida era de un color ámbar claro y se caracterizó por las siguientes propiedades:

Análisis Elemental:

Calculado 17,71% N; 20,23% O

Encontrado 16,83% N; 21,83% O

Índice de Hidroxilo calculado, 354,6; encontrado, 359,8

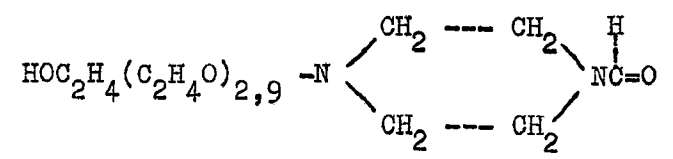
Preparación F

1 mol (158 gramos) de N-hidroxietil-N'-formilpiperazina y 0,05 moles de metilato sódico (al 25% en metanol) se cargaron en un matraz de reacción resistente a la presión y se agitaron. Se expulsó el metanol calentando la mezcla a 80°C y reduciendo gradualmente la presión a 10 mm. para asegurar un agotamiento completo. Se cerró herméticamente el matraz y un cilindro de carga, cargado previamente con 3 moles (132 gramos) de óxido de etileno, se conectó a la zona de carga después de purgar el matraz de reacción con gas nitrógeno. Se inició entonces la carga de óxido de etileno para elevar la presión del sistema a 140-1,75 kg/cm² manométricos, lo cual va acompañado de una reacción exotérmica, en cuyo momento se aplica refrigera-



ción para mantener la temperatura en el intervalo de 105-
 115°C, se adicionaron nuevas cargas parciales de óxido de
 etilo adecuadamente durante un período de 3 horas para man-
 tener la presión del sistema en el intervalo de 1,40-1,75
 5 kg/cm² manométricos hasta que se completó la adición de
 la carga de óxido de etilo pesada previamente. Se agitó
 la mezcla durante un período adicional de 1 hora durante
 el cual la presión del sistema descendió hasta aproximada-
 mente 1,05 kg/cm² manométricos como indicación de una ab-
 10 sorción prácticamente completa del óxido de etileno. Se
 enfrió la carga a la temperatura ambiente y el contenido
 del matraz se pasó a un matraz de vidrio. Se neutralizó el
 catalizador añadiendo cuidadosamente el H₂SO₄ equivalente
 en forma de una solución acuosa al 20%. Los productos neu-
 15 tralizados se someten entonces a separación a presión re-
 ducida para expulsar el agua y el metanol. El producto
 agitado se filtra después sobre un embudo de succión para
 separar el precipitado de sulfato sódico. El filtrado re-
 cuperado, de un color ámbar claro, dió un peso de 275 gra-
 20 mos.

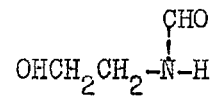
El análisis del producto correspondió a una com-
 posición calculada como:



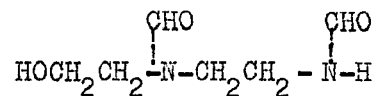
Ejemplos típicos de hidroxi-compuestos que con-
 tienen el grupo formamida dentro del alcance de la Fórmula
 25 A, se enumeran abajo acompañados de sus fórmulas:



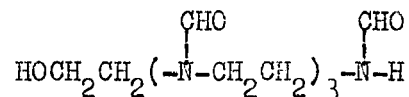
A) 2-(formamido)etanol ó Hidroxietylformamida



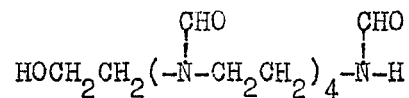
B) 2-(formamidoetylformamido)etanol



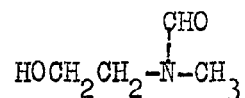
C) 2-[formamidotri(etylformamido)]etanol



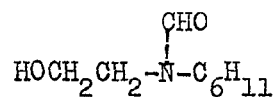
D) 2-[formamidotetra(etylformamido)]etanol



E) 2-(metilformamido)etanol ó N-metil-N-hidroxietylformamida

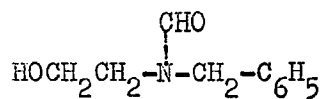


F) 2-(ciclohexilformamido)etanol ó N-ciclohexil-N-hidroxietylformamida

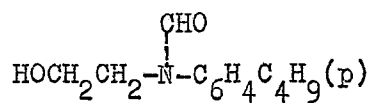


G) 2-(bencilformamido)etanol ó N-bencil-N-hidroxietylformamida

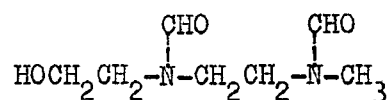
1 SEP. 1968



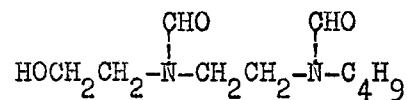
- H) 2-(p-butylfenilformamido)etanol ó N-p-butylfenilformamido)-etanol



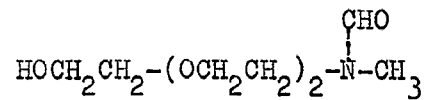
- I) 2-(metilformamidoetilformamido)etanol



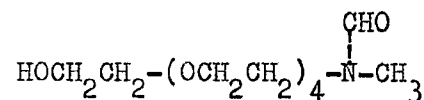
- J) 2-(butilformamidoetilformamido)etanol



- K) Hidroxietildietoxi-N-metilformamida



- L) Hidroxietiltetraetoxi-N-metilformamida



- M) 2-[n-decilformamido-n-hexilformamido(etoxi)₁₈]etanol ó N-hidroxietil(polietoxi)₁₈-N'-n-decil hexametileno



ximadamente 12 a 200 átomos de carbono y preferiblemente desde 30 a 200 átomos de carbono. Por tanto R debe tener un peso molecular comprendido aproximadamente entre 170 y 2800. Este compuesto se obtiene haciendo reaccionar an-
5 hídrido maleico con una poliolefina apropiada.

Otros reactivos de tipo alkenilsuccínico comprenden un ácido alkenilsuccínico y un ácido alkenilsuccinámico, en los cuales el grupo alkenilo corresponde a la definición anterior de R.

10 El ácido alkenilsuccinámico se prepara haciendo reaccionar un anhídrido alkenilsuccínico con un compuesto que tenga la fórmula:



en la que A es un grupo alcoholo de 1 a 24 átomos de carbono, fenilo, naftilo, bencilo o un grupo fenilo, naftilo o bencilo alcohol-sustituido en el que los sustituyentes
15 alcoholo totales contengan hasta 24 átomos de carbono y B es hidrógeno o alcoholo de 1 a 24 átomos de carbono.

Grupos A representativos son: metilo, etilo, butilo, t-butilo, octilo, t-octilo, dodecilo, t-octadeci-
20 lo, tetracosilo, fenilo, naftilo, bencilo, butilfenilo, octilfenilo, dodecilfenilo, dioctilfenilo, butilnaftilo, butilbencilo, y octilbencilo. B puede ser hidrógeno, metilo, butilo, octilo, dodecilo, octadecilo, eicosilo y tetracosilo. Preferentemente, A ó B representan un radical
25 T-alcoholo, siendo hidrógeno el sustituyente restante.



Tanto A como B pueden representar un grupo alcohilo simple o una mezcla de grupos alcohilo. Por ejemplo, A ó B pueden representar una mezcla de grupos t-alcohilo que contengan de 12 a 15 átomos de carbono, con un promedio de 13 átomos de carbono, o una mezcla de 18 a 24 átomos de carbono. Otra realización preferida es aquélla en que A ó B es un radical t-butilo y el sustituyente restante es hidrógeno. La reacción entre los compuestos de Fórmula D y de Fórmula E para producir ácidos alkenilsuccinámicos se efectúa a una temperatura de aproximadamente 0°C a 200°C, y preferiblemente desde 60° hasta 120°C.

El grupo R de la Fórmula D se obtiene polimerizando una olefina que contine de 2 a 18 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono, por polimerización de adición a partir de olefinas prácticamente puras. Estas olefinas pueden ser gaseosas o líquidas en condiciones normales y frecuentemente se obtienen mediante el cracking del petróleo y de otros hidrocarburos. Fracciones que contienen hidrocarburos de cadena abierta olefinicamente insaturados son fácilmente asequibles en un amplio intervalo de pesos moleculares y derivadas de olefinas de 2 a 18 átomos de carbono. Las olefinas preferidas son las de 2 a 8 átomos de carbono, con un énfasis particular en las olefinas que contienen 4 átomos de carbono. Se prefiere, por supuesto, emplear olefinas relativamente puras de las que se han eliminado el azufre, los compuestos cíclicos y otras impurezas.

Pueden emplearse mezclas de diversas olefinas, desde el etileno al octadeceno, o bien olefinas individuales, según se desee. Pueden emplearse con ventaja mezclas



de olefinas específicas, desde etileno a penteno. Son particularmente ventajosas para los propósitos presentes las mezclas de los diversos butenos. Los butenos más comúnmente utilizados comprenden tanto miembros de cadena recta como de cadena ramificada. También es posible, y frecuentemente deseable, emplear un isómero particular, tal como el isobutileno pero, para el propósito de esta invención, no es esencial la separación o aislamiento de isómeros particulares. Así pues, las mezclas fácilmente asequibles para la industria química son especialmente útiles para los fines de la presente invención. Los polímeros olefínicos empleados como materiales de partida varían desde líquidos más bien flúidos hasta líquidos más bien viscosos a las temperaturas normales.

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

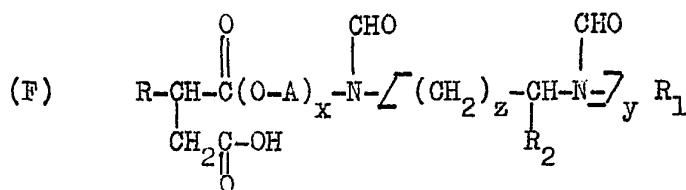
Si bien el grupo R se ha presentado estructuralmente como unido a un átomo de carbono específico con respecto a la Fórmula (D), los expertos en la técnica comprenderán que el grupo R puede estar colocado en el otro átomo de carbono que es alfa con respecto al otro grupo carbonilo. El grupo R entra en la molécula en cuestión por una reacción en la que interviene el anhídrido maleico y, por consiguiente, podría estar unido a cualquiera de los átomos de carbono alfa con respecto al grupo carbonilo. Esta invención encierra totalmente este aspecto.

La poliolefina se hace reaccionar en primer lu-



gar con anhídrido maleico a temperaturas que van desde a-
proximadamente 200° hasta 250°C durante un período de unas
6 a 16 horas, según se desee. El anhídrido maleico se uti-
liza en exceso, con preferencia de aproximadamente 1,5 a
5 3 veces la cantidad estequiométrica. El uso de anhídrido
en exceso tiende a hacer máximos los rendimientos. La po-
liolefina reacciona con anhídrido maleico formando un de-
rivado del anhídrido succínico que puede separarse del ex-
ceso de anhídrido maleico por destilación a vacío o trata-
10 miento semejante. El producto se puede diluir con xileno
o un disolvente similar y filtrarse.

Los alkenilsuccinatos de esta invención se pre-
paran haciendo reaccionar un anhídrido o ácido alkenilsuc-
cínico o un ácido alkenilsuccinámico con un alcohol mono-
15 valente que contenga el grupo formamido (definido en las
Fórmulas A o C), un compuesto con dos grupos alcohólicos
que contenga el grupo formamido (definido en la Fórmula
B), o mezclas de ambos. Cuando se emplean exclusivamente
alcoholes monovalentes que contengan el grupo formamido,
20 los productos monoéster y diéster resultantes pueden re-
presentarse por las siguientes fórmulas

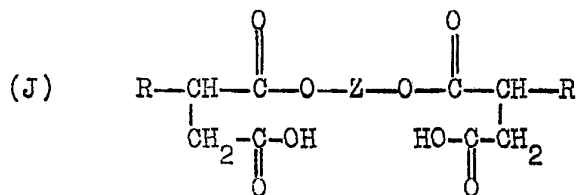




raturas comprendidas entre 25° y 220°C, y preferiblemente entre 60° y 150°C, hasta que la esterificación alcanza el grado deseado. Es discrecional el empleo de un disolvente orgánico inerte en esta reacción. Las Fórmulas (F) y (H) representan los productos formados utilizando aproximadamente 0,5 moles de un compuesto de Fórmula A ó C por mol de ácido o anhídrido polialkenilsuccínico.

Cuando se emplean compuestos con dos grupos alcohólicos que contengan el grupo formamido, el producto resultante es un material poliéster de cadena larga. Las sustancias reaccionantes para la obtención de dicho producto pueden calentarse a una temperatura comprendida en el intervalo que va desde 80° a 220°C y preferiblemente desde 120° a 150°C. Es necesario un disolvente orgánico inerte para formar un azeótropo con el agua de la reacción. Disolventes adecuados se seleccionan entre hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos halogenados. Las reacciones de esterificación pueden llevarse a cabo en solución o dispersión en un aceite mineral, o en combinación con el disolvente orgánico inerte. Entre los disolventes preferidos están benceno, tolueno y xileno. El cese del desprendimiento de agua indica que la reacción ha llegado a ser prácticamente completa.

Otro tipo de producto que queda dentro del alcance de esta invención es un ácido-éster mixto obtenido por reacción de un compuesto con dos grupos alcohólicos como el descrito en la Fórmula B con anhídrido o ácido alkenilsuccínico o un ácido alkenilsuccinámico en una relación molar de 0,5 a 1,0. Este producto de reacción sería un diéster que tendría la fórmula



donde R es como se definido arriba y Z representa el residuo de un dihidroxi-compuesto comprendido dentro del alcance de la fórmula B. Similarmente, puede hacerse reaccionar un equivalente en peso de un compuesto con dos grupos alcohólicos de Fórmula B con dos equivalentes en peso de un ácido alkenilsuccinámico.

En las reacciones de esterificación representadas por las Fórmulas anteriores , la relación molar del anhídrido o ácido alkenilsuccínico o del ácido alkenilsuccinámico al hidrox-compuesto que contiene el grupo formamido puede variar desde aproximadamente 1:0,5 hasta 1:2 o más. Por tanto, se emplea desde aproximadamente medio equivalente hasta aproximadamente dos moles de hidrox-compuesto con grupo formamido por mol de compuesto ácido.

Los compuestos de esta invención son útiles como dispersantes en sistemas de aceites lubricantes y sistemas de combustibles. Pueden utilizarse en el campo comprendido entre aproximadamente 0,005 y 15% en peso de la composición del aceite o del combustible y pueden incorporarse a éstos con arreglo a técnicas normalizadas. En los combustibles, el campo va desde 0,005 a 5%, preferiblemente de 0,01 a 2%, en peso de la composición del combustible. En lubricantes, el campo va desde 0,1 a 15%, preferiblemente de 0,1 a 10%, en peso de la composición



lubricante. Los compuestos de la presente invención, cuando se evalúan de acuerdo con varios ensayos conocidos, exhiben una notable actividad como dispersantes.

A continuación se describen algunos de los ensayos empleados en la evaluación de los compuestos de la presente invención:

ENSAYO DE LA SECUENCIA V-A DEL SERVICIO AP I MS- Este ensayo evalúa o califica las características dispersantes de lodos de un lubricante en condiciones de operación de temperatura baja y moderada. Un motor monocilíndrico para ensayo de aceites se hace funcionar en las condiciones descritas en la ASTM Special Technical Publication No. 315, publicada por la American Society for Testing and Materials, 1916 Race Street, Philadelphia, Pennsylvania, 19103.

El motor puede ser evaluado en cualquier momento durante el curso del ensayo. Las 7 partes evaluadas con respecto a lodos (mérito CRC, 10 = limpio) son el conjunto de balancines, la tapa de balancines, la cubierta de las válvulas, la tapa del engranaje de distribución, la tapa de los empujadores, la cámara de empujadores y el fondo del cárter.

ENSAYO DEL COQUIZADOR DE PANEL - Este ensayo se describe en los protocolos del Quinto Congreso Mundial del Petróleo (1959) en un artículo presentado por R. N. Jolie, "Laboratory Screening Test for Lubricating Oil Detergents and Dispersants". Se disuelve una muestra del compuesto a ensayar en un Aceite Neutro del Centro del Continente, extraído con disolventes, de 170 SSU (segundos Saybolt Universal) que contiene 1% de un dialcohilditiofosfato de zinc térmi-



5 camente inestable. La mezcla se coloca en un colector calentado y se hace salpicar contra un panel calentado que se mantiene a 300°C durante 2 horas. Se determina el aumento de peso del panel y se compara con aceite sin el compuesto a ensayar.

10 ENSAYO DE LA BOMBA SUNDSTRAND - En este ensayo para aceites combustibles (fuel-oils) destilados, 1 litro de aceite combustible que contiene 4 gramos de lodo sintético se trata con el aditivo. Se hace circular el aceite durante una hora a través de una bomba de quemador de aceite Sundstrand que contiene un tamiz de 149 micras de abertura. El lodo depositado se recoge y se pesa (Nelson, Osterhaut and Schwindeman, Ind. Eng. Chem., 48, 1892 (1956).

15 Como se comprenderá claramente en la técnica, los combustibles considerados son combustibles destilados que hierven desde 24° hasta 399°C , lo cual incluye gasolinas, junto con combustible para reactores de propulsión a chorro y combustibles Diesel, así como aceites para hornos. Los presentes compuestos son particularmente útiles en combustibles que hiervan hasta aproximadamente 315°C , es decir, las gasolinas normales, los combustibles para reactores de propulsión a chorro y combustibles hidrocarbonados líquidos semejantes.

25 Las composiciones lubricantes de esta invención pueden basarse en aceites minerales o en lubricantes sintéticos. Los aceites minerales pueden variar en un amplio campo de viscosidad, tal como de 1 a 25 cS. a $98,9^{\circ}\text{C}$. Estos aceites pueden ser de naturaleza nafténica o parafínica o pueden ser de mezclas diversas. Pueden ser destilados o mezclas de aceites neutrales y lubricantes residua-

30



les de gran viscosidad ("bright stocks"). Los lubricantes pueden hacerse consistentes o gelificarse y utilizarse como grasas, si se desea. Los aceites pueden variar desde aceites para husos o aceites hidráulicos hasta aceites para motores de aviones a pistón. Incluyen aceites para motores de combustión por chispa y de ignición por compresión, que varían dentro de los grados identificados como S.A.E. 5 hasta el S.A.E. 50. Se incluyen también otros tipos de lubricantes, tales como flúidos hidráulicos y flúidos para transmisiones automáticas.

Los lubricantes sintéticos incluyen ésteres, tales como adipatos, azelatos o sebacatos de dioctilo, dinoilo o diisodécilo, poliéteres y siliconas. Cuando se considera el uso como fluidos hidráulicos, se incluyen como base ésteres de fosfato.

En las presentes composiciones, pueden también utilizarse como base un fluido para transmisiones, fluido hidráulico, aceite de engranajes o grasa.

En las composiciones de esta invención, pueden utilizarse uno o más de otros aditivos diferentes, tales como anti-oxidantes, agentes anti-espuma, agentes anti-herrumbre, agentes anti-desgaste, detergentes para servicio severo, depresores del punto de descongelación, mejoradores del índice de viscosidad u otro tipo de aditivo. Por ejemplo, pueden emplearse uno o más de los ditiosfosfatos, tales como dialcohiditiofosfato de zinc, bario o níquel, aceites sulfurados, tales como aceite de esperma sulfurado y terpenos sulfurados, fenoles, sulfuros, sulfonatos de alcohol-arilo, sulfonatos de petróleo, normales o con reserva alcalina, tales como los sulfonatos de pe-



troleo de calcio, bario o magnesio, polímeros y copolíme-
ros obtenidos a partir de acrilatos, metacrilatos, itaco-
natos o fumaratos de alcoholo o carboxilatos de vinilo y
mezclas de los mismos, copolímeros de ésteres acrílicos
5 y compuestos polares monoetilénicamente insaturados, ta-
les como N-vinil-2-pirrolidinona, vinilpiridinas, acrila-
tos o metacrilatos de aminoalcoholo o ésteres acrílicos
de polietilenglicol, polibutenos, condensados de alcohol-
fenol-óxido de alqueno, anhídridos alkenilsuccínicos, di-
10 versas siliconas y fosfatos de alcoholo o arilo, tales
como fosfatos de tricresilo.

Pueden utilizarse también 4,4'-metilenobis-2,6-
di-tert-butilfenol, trialcoholfenoles, tris(dimetilamino
metil)fenol, fenotiazina, naftilaminas, N'-sec-butil-N,N-
15 dimetil-p-fenilendiamina, alcoholfenatos alcalinotérreos,
salicilatos alcalinotérreos, fenilestearato de calcio,
alcoholaminas, especialmente alcoholaminas C₁₂-C₂₄, aminas
cíclicas, alcohol y aril imidazolinas y anhídridos alkenil
succínicos que hayan reaccionado con aminas y después con
20 compuestos de boro, tales como óxido de boro, haluros de
boro y ésteres de boro.

Puede prepararse un lubricante para turbo-héli-
ce mezclando los compuestos de esta invención con sebaca-
to de di-2-etilhexilo y una mezcla de poliésteres formada
25 condensando 2-etil-1,3-hexanodiol y ácido sebácico a los
poliésteres con 2-etilhexanol, existiendo un promedio de
aproximadamente 3 unidades de glicol por molécula. Esta
composición puede contener también anti-oxidante estabili-
zador u otros aditivos útiles.

30 Los compuestos, las composiciones y el método



de la presente invención pueden comprenderse más fácilmente con ayuda de los siguientes ejemplos, los cuales se ofrecen a modo de ilustración y no con carácter limitativo. En todos ellos se utilizan partes en peso.

5

Ejemplo 1

Se preparó el monoéster del anhídrido polibutenilsuccínico y 2-(formamidoetilformamido)etanol calentando los siguientes materiales con agitación a 75°C durante 3 horas:

10

441 gramos de una solución al 90% en xileno de anhídrido polibutenilsuccínico que contenía 0,488 milimoles de anhídrido por gramo (obtenido a partir de anhídrido maleico y polibuteno de peso molecular 1350) y 34,5 gramos de 2-(formamidoetilformamido)etanol.

15

Al final de este período de calentamiento, habían desaparecido los picos infrarrojos a 5,4 y 5,6 micras, característicos del grupo anhídrido. Se aisló entonces el producto semi-éster de alkenilsuccinato en forma de un líquido viscoso y transparente de color ámbar oscuro, mediante expulsión de los componentes volátiles durante 2 horas a 80°C y 0,3 mm. de Hg de presión y filtración posterior. El material tenía un contenido de nitrógeno total de 1,39% (teórico = 1,43).

20

25

En el Ensayo del Coquizador de Panel, una mezcla que contiene 1,0% del alkenilsuccinato anterior da un peso de depósito de 22 mg. El mismo aceite sin el aditivo da un peso de depósito de 322 mg.

En el Ensayo de la Bomba Sundstrand, a una con-



centración de 0,01 gramo en 100 ml. de aceite, el pesc de lodo es de 3 mg., mientras que el aceite sin ningún aditivo da 240 mg.

5 1,5 partes del alkenilsuccinato anterior se mezclan con 1,0 partes de un dialcohilditiofosfato de zinc comercial y 6,0 partes de un mejorador de IV (índice de viscosidad) comercial de polimetacrilato en 91,5 partes de un Aceite Neutro del Centro del Continente, extraído con disolventes, de 170 SSU. La viscosidad de esta mezcla
10 es 11,21 cSt. a 98,9°C y 61,27 cSt. a 37,8°C, con un índice de viscosidad de 148. El punto de descongelación ASTM es - 34,5°C. Se evalúa esta mezcla en el Ensayo de la Secuencia V-A, dando una evaluación de lodos al cabo de
15 75 horas de funcionamiento del motor de 66,8 (70,0 = limpio). El valor para el aceite de referencia aislado es 39,7.

Ejemplo 2

Preparación del monoéster a partir de anhídrido polibutenilsuccínico y 2-[formamidotetra(etilformamido)] etanol:

20 Se hicieron reaccionar los siguientes materiales de acuerdo con el procedimiento utilizado en el Ejemplo 1:

25 485 gramos de una solución al 90% en xileno de anhídrido polibutenilsuccínico que contenía 0,488 milimoles de anhídrido por gramo (obtenido a partir de anhídrido maleico y polibuteno de peso molecular 1350) y 63,5 gramos de 2-[formamidotetra(etilformamido)] etanol.

El producto semi-éster de alkenilsuccinato,



transparente, viscoso, y de color ámbar oscuro, tenía un contenido nulo en anhídrido basado en análisis infrarrojo y contenía 2,04% de nitrógeno total (teórico = 2,48).

5 En el Ensayo del Coquizador de Panel, una mezcla que contiene 1,0% del alkenilsuccinato anterior da un peso de depósito de 34 mg. El mismo aceite sin el aditivo da un peso de depósito de 322 mg.

10 En el Ensayo de la Bomba Sundstrand, a una concentración de 0,01 gramo en 100 ml. de aceite, el peso de lodo es de 3 mg., mientras que el aceite sin ningún aditivo da 240 mg.

15 1,5 partes del alkenilsuccinato anterior se mezclan con 1,0 partes de un dialcohol ditiofosfato de zinc comercial y 6,0 partes de un mejorador de IV comercial de polimetacrilato en 91,50 partes de un Aceite Neutro del Centro del Continente, extraído con disolventes, de 170 SSU. La viscosidad de esta mezcla es 11,22 cSt. a 98,9°C y 61,31 cSt. a 37,8°C con un índice de viscosidad de 148. El punto de descongelación ASTM es -34,5°C. Esta mezcla
20 se evalúa en el ensayo de la Secuencia V-A, dando una evaluación de lodos al cabo de 75 horas de funcionamiento del motor de 68,2 (70,0 = limpio).

El valor para el aceite de referencia aislado es 39,7.

25

Ejemplo 3

Preparación del diéster a partir de anhídrido polibutenilsuccínico y N-hidroxietil-N'-formilpiperazina.

Se cargaron los siguientes materiales en un ma-



traz de reacción equipado con un separador de agua y un agitador:

405 gramos de una solución al 90% en xileno de anhídrido polibutenilsuccínico que contenía 0,488 milimoles de anhídrido por gramo (obtenido a partir de anhídrido maleico y polibuteno de peso molecular 1350), 63,4 gramos de N-hidroxietil-N'-formilpiperazina, y 200 gramos de xileno.

Se agitaron y se calentaron a 143°-145°C los componentes durante 7 horas, durante cuyo tiempo se recogió en el separador de agua la cantidad de agua teórica. Se despojó el producto de componentes volátiles a 130°C y a una presión de 0,3 mm. de Kg durante 2 horas y se filtró. El producto de alkenilsuccinato transparente, viscoso y de color ámbar claro tenía un contenido de nitrógeno básico de 1,20% (teórico = 1,30).

En el Ensayo de Coquizador de Panel, una mezcla que contiene 1,0% del alkenilsuccinato anterior da un peso de depósito de 21 mg. El mismo aceite sin el aditivo da un peso de depósito de 322 mg.

En el Ensayo de la Bomba Sundstrand, a una concentración de 0,01 gramo en 100 ml. de aceite, el peso de lodo es de 8 mg., mientras que el aceite sin ningún aditivo da 225 mg.

1,5 partes de alkenilsuccinato anterior se mezclan con 1,0 partes de un dialcohol ditiofosfato de zinc comercial, 6,0 partes de un mejorador de IV comercial de polimetacrilato y 2,0 partes de un sulfonato básico [TBN (Número de Base Total) = 300] en 89,5 partes de un Aceite Neutro del Centro del Continente, extraído con disolventes, de 170 SSU. El punto de fluidez crítica ASTM



es $-37,2^{\circ}\text{C}$. Se evalúa esta mezcla en el ensayo de la Secuencia V-A, dando una evaluación de lodos al cabo de 75 horas de funcionamiento del motor de 68,0 (70,0 = limpio). El valor para el aceite de referencia aislado es 39,7.

5

Ejemplo 4

Preparación del diéster a partir del anhídrido polibutenilsuccínico y N-metil-N-hidroxietilformamida.

Se cargaron los siguientes materiales en un matraz de reacción equipado con un separador de agua y un agitador:

10

373 gramos de anhídrido polibutenilsuccínico que contenía 0,645 milimoles de anhídrido por gramo (obtenido a partir de anhídrido maleico y polibuteno de peso molecular 1450), 41,9 gramos de N-metil-N-hidroxietilformamida y 150 gramos de tolueno.

15

Se calentaron los componentes a temperatura de reflujo (130° a 135°C) durante 14 horas, al cabo de cuyo tiempo se había recogido la cantidad teórica de agua en el separador de agua. Se expulsaron los componentes volátiles a 130°C y 0,25 mm. durante 2 horas, y se filtró el producto. El alkenilsuccinato líquido transparente y viscoso, de color ámbar claro, tenía un contenido de nitrógeno de 1,37% (teórico = 1,61%).

20

En el Ensayo del Coquizador de Panel, una mezcla que contiene 1,0% del alkenilsuccinato anterior da un peso de depósito de 50 mg. El mismo aceite sin el aditivo da un peso de depósito de 322 mg.

25

En el Ensayo de la Bomba Sundstrand, a una con-



centración de 0,01 gramo en 100 ml. de aceite, el pesc de lodo es 8 mg., mientras que el aceite sin ningún aditivo da 220 mg.

5 1,45 partes del alkenilsuccinato anterior se mezclan con 1,0 partes de un dialcohol ditiofosfato de zinc comercial y 6,0 partes de un mejorador de IV comercial de polimetacrilato en 91,55 partes de un Aceite Neutro del Centro del Continente, extraído con disolventes, de 170 SSU. La viscosidad de esta mezcla es 11,12 cSt. a 10 98,9°C y 62,17 cSt. a 37,8°C, con un índice de viscosidad de 146. El punto de descongelación ASTM es -34,5°C.

Se evalúa esta mezcla en el ensayo de la Secuencia V-A, dando una evaluación de lodos al cabo de 75 horas de funcionamiento del motor de 68,2 (70,0 = limpio).

15 El valor para el aceite de referencia aislado es 39,7.

1,45 partes del alkenilsuccinato se mezclan con 1,0 partes de un dialcohol ditiofosfato de zinc comercial, 6,0 partes de un mejorador de IV comercial de polimetacrilato y 2,0 partes de un sulfonato básico de calcio (TBN = 20 300) en 89,55 partes de un Aceite Neutro del Centro del Continente, extraído con disolventes, de 170 SSU. La viscosidad de esta mezcla es 11,39 cSt. a 98,9°C y 63,64 cSt. a 37,8°C, con un índice de viscosidad de 146. El punto de 25 descongelación ASTM es -34,5°C. Se evalúa esta mezcla en el ensayo de la Secuencia V-A, dando una evaluación de lodos al cabo de 75 horas de funcionamiento del motor de 66,4 (70,0 = limpio), El valor para el aceite de referencia aislado es 39,7.



Ejemplo 5

Preparación del diéster a partir del anhídrido polibutenilsuccínico y N-metil-N-hidroxiethylformamida.

5 Se hicieron reaccionar los siguientes materiales del mismo modo que en el Ejemplo 4:

884 gramos de una solución al 90% en xileno de anhídrido polibutenilsuccínico (con un contenido de anhídrido de 0,72 milimoles/gramo), obtenido a partir de anhídrido maleico y polibuteno de peso molecular 1000, 136,2
10 gramos de N-metil-N-hidroxiethylformamida y 100 cc. de tolueno.

El producto de alkenilsuccinato final, después de expulsión de componentes volátiles y filtración, tenía un contenido de nitrógeno de 1,6% (teórico = 1,97).

15 En el Ensayo del Coquizador de Panel, una mezcla que contiene 1,0% del alkenilsuccinato anterior da un peso de depósito de 103 mg. El mismo aceite sin el aditivo da un peso de depósito de 322 mg.

20 En el Ensayo de la Bomba Sundstrand, a una concentración de 0,01 gramo en 100 ml. de aceite, el peso de lodo es 5 mg., mientras que el aceite sin ningún aditivo da 220 mg.

25 1,4 partes del alkenilsuccinato anterior se mezclan con 1,0 partes de un dialcohol ditiofosfato de zinc comercial y 6,0 partes de un mejorador de IV comercial de polimetacrilato en 91,6 partes de un Aceite Neutro del Centro del Continente, extraído con disolventes, de 170 SSU. La viscosidad de esta mezcla es 11,08 cSt. a 98,9°C y 61,75 cSt. a 37,8°C, con un índice de viscosidad de 146.



El punto de descongelación ASTM es $-34,5^{\circ}\text{C}$. Se evalúa esta mezcla en el ensayo de la Secuencia V-A, dando una evaluación de lodos al cabo de 75 horas de funcionamiento del motor de 66,1 (70,0 = limpio). El valor para el aceite de referencia aislado es de 39,7.

Ejemplo 6

Se preparó un poliéster a partir de una relación equimolar de la solución de anhídrido polibutenilsuccínico del Ejemplo 1 (460 partes) y dietanolformamida (29,8 partes) calentando los componentes a reflujo ($143-145^{\circ}\text{C}$) en 250 partes de xileno durante siete horas, utilizando un separador de agua. Al final de este período de tiempo se había recogido la cantidad teórica de agua (40 ml.). Se expulsó totalmente el disolvente de la mezcla de reacción a 130°C y 0,3 mm. de Hg, y se filtró. El producto poliéster de alkenilsuccinato tenía una acidez de 0,028 milimoles/gramo y contenía 0,70% de N (teórico = 0,70).

En el Ensayo del Coquizador de Panel, una mezcla que contiene 1,0% del poliéster de alkenilsuccinato anterior da un peso de depósito de 17 mg. El mismo aceite sin el aditivo da un peso de depósito de 322 mg.

En el Ensayo de la Bomba Sundstrand, a una concentración de 0,01 gramo en 100 ml. de aceite, el peso de lodo es 6 mg., mientras que el aceite sin aditivo alguno da 240 mg.

1,55 partes del poliéster de alkenilsuccinato anterior se mezclan con 1,0 partes de 4,4'-metileno-bis-2,6-di-tert-butilfenol y 6,0 partes de un mejorador de IV



comercial de polimetacrilato en 91,45 partes de un Aceite
Neutro del Centro del Continente, extraído con disolventes
de 170 SSU. La viscosidad de esta mezcla es 11,27 cSt. a
98,9°C y 61,34 cSt. a 37,8°C con un índice de viscosidad
5 de 148. El punto de descongelación ASTM es -34,5°C. Se eva
lúa esta mezcla en el ensayo de la Secuencia V-A, dando
una evaluación de lodos al cabo de 75 horas de funcicra-
miento del motor de 67,4 (70,0 = limpio). El valor para
el aceite de referencia aislado es de 39,7.

10

Ejemplo 7

Se preparó un ácido-éster mixto a partir de 440
partes de la solución de anhídrido polibutenilsuccínico
del Ejemplo 1 y 13,1 partes de dietanolformamida calentan-
do una mezcla agitada de los dos reactivos a 50-70°C du-
15 rante cuatro horas. Al final de este período de tiempo, el
análisis infrarrojo demostró que la reacción era completa
por la desaparición de la funcionalidad del anhídrido. Se
aisló el producto ácido-éster por expulsión a vacío de
los componentes volátiles a 100°C y filtración. Acidez =
20 0,54 milomoles/gramo; % N = 0,35 (teórico = 0,34).

En el ensayo del Coquizador de Panel, una mezcla
que contiene 1,0% del producto ácido-éster anterior da un
peso de depósito de 22 mg. El mismo aceite sin el aditivo
da un peso de depósito de 322 mg.

25

En el ensayo de la Bomba Sundstrand, a una con-
centración de 0,01 gramo en 100 ml de aceite, el peso de
lodo es 7 mg, mientras que el aceite sin aditivo alguno
da 240 mg.



Ejemplo 8

La preparación de un monoéster a partir de anhídrido polibutenilsuccínico y 2-[formamidotri(etilformamido)]etanol.

5 Se dejó que reaccionaran los siguientes materiales de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1:

487 partes de la solución del anhídrido polibutenilsuccínico del Ejemplo 1 y 59,5 partes de 2-[formamidotri(etilformamido)]etanol.

10 El producto semiéster alkenilsuccínico transparente y viscoso, de color ámbar oscuro, estaba libre de contenido de anhídrido y contenía 1,78% de nitrógeno (teórico = 2,25).

15 En el ensayo del Coquizador de Panel, una mezcla que contiene 1% del alkenilsuccinato anterior da un peso de depósito de 18 mg. El mismo aceite sin el aditivo da un peso de depósito de 322 mg.

20 En el ensayo de la Bomba Sundstrand, a una concentración de 0,01 gramos en 100 ml de aceite, el peso de lodo es 5 mg, mientras que el aceite sin ningún aditivo da 240 mg.

Ejemplo 9

25 Una mezcla de 230 partes de la solución de anhídrido polibutenilsuccínico del Ejemplo 1, 22,5 partes de hidroxietilformamida, y 100 partes de xileno se calentó a reflujo a 155-160°C durante tres horas, al cabo de cuyo tiempo se había recogido la cantidad teórica de agua



(2,0 ml.). Se obtuvo el producto de alkenilsuccinato viscoso, de color ámbar oscuro, por expulsión a vacío de los componentes volátiles y filtración. Acidez = 0,08 milimoles/gramo.

5 En el ensayo del Coquizador de Panel, una mezcla que contiene 1,0% del alkenilsuccinato anterior da un peso de depósito de 25 mg. El mismo aceite sin el aditivo da un peso de depósito de 322 mg.

10 En el ensayo de la Bomba Sundstrand, a una concentración de 0,01 gramo en 100 ml de aceite, el peso de lodo es 93 mg, mientras que el aceite sin ningún aditivo da 220 mg.

Ejemplo 10

15 Una mezcla de 505,0 partes en una solución al 90% en xileno de un anhídrido polibutenilsuccínico con un contenido en anhídrido de 0,46 milimoles/gramo (obtenido a partir de anhídrido maléico y polibuteno de peso molecular 1195), 67,7 partes de hidroxietildietoxi-N-metilformamida y 200 partes de xileno se mantuvo a reflujo a 140-20 144°C durante 17 horas, utilizando un separador de agua. Acabado este período de tiempo, había cesado el desprendimiento de agua. El material se despojó entonces de disolvente por separación a vacío y se filtró. El producto de alkenilsuccinato, viscoso y de color ámbar, tenía una 25 acidez de 0,07 milimoles/gramo y un contenido de nitrógeno de 1,16% (teórico = 1,25%).

En el ensayo del Coquizador de Panel, una mezcla que contiene 1,0% del alkenilsuccinato anterior da un



peso de depósito de 30 mg. El mismo aceite sin el aditivo da un peso de depósito de 322 mg.

En el ensayo de la Bomba Sundstrand, a una concentración de 0,01 gramo en 100 ml de aceite, el peso de lodo es 32 mg mientras que el aceite sin ningún aditivo da 187 mg.

Ejemplo 11

Se preparó un diester a partir de los siguientes reactivos, de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 10:

244 partes de la solución de anhídrido polibutenilsuccínico del Ejemplo 10, 53,1 partes de hidroxietiltraetoxi-N-metilformamida y 100 partes de xileno.

Después de expulsión a vacío de los componentes volátiles y filtración, se encontró que el producto viscoso de alkenilsuccinato, de color ámbar, tenía una acidez de 0,11 milimoles/gramo.

En el ensayo del Coquizador de Panel, una mezcla que contiene 1,0% del alkenilsuccinato anterior da un peso de depósito de 28 mg. El mismo aceite sin el aditivo da un peso de depósito de 322 mg.

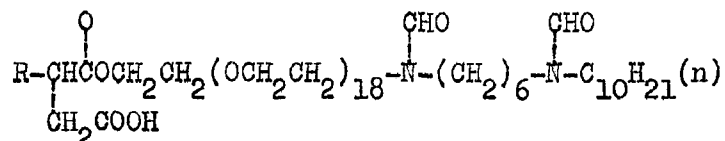
En el ensayo de la bomba Sundstrand, a una concentración de 0,01 gramo en 100 ml de aceite, el peso de lodo es 24 mg, mientras que el aceite sin ningún aditivo da 179 mg.

Ejemplo 12



Una mezcla de 205 partes de un anhídrido poli-
 butenilsuccínico que contenía 0,488 milimoles de anhídri-
 do por gramo (obtenido a partir de anhídrido maleico y
 polibuteno en peso molecular 1350), 81 partes de N-formil-
 5 N-hidroxietil(polioxietil)₁₈-N'-formil-N'-decil hexameti-
 lendiamina y 50 partes de xileno se calentó durante 10 ho-
 ras con agitación a 85-90°C. Al final de este período de
 tiempo, la mezcla era completamente homogénea y el análi-
 sis infrarrojo demostró una desaparición prácticamente
 10 completa de los picos de anhídrido. La separación a vacío
 del disolvente volátil dió el producto buscado, en forma
 de un líquido viscoso, transparente y de color oscuro.
 % N = 0,90 (teórico = 0,98). El producto de la reacción
 puede representarse por la fórmula:

15



20 en la que R es un radical polialkenilo que tiene un peso
 molecular de aproximadamente 1350.

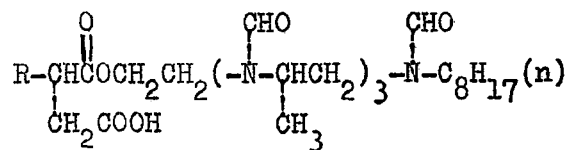
En el ensayo del Coquizador de Panel, una mez-
 25 cla que contiene 1,0% del ácido-éster anterior da un peso
 de depósito de 30 mg. El mismo aceite sin el aditivo da
 un peso de depósito de 322 mg.

Ejemplo 13

Una mezcla de 410 partes del anhídrido polibute-
 30 nilsuccínico descrito en el Ejemplo 12, 75,2 partes de al-



cohol 3,6,9,12-tetrazaformil-4,7,10,-trimetileicosílico
 y 50 partes de xileno se calentó con agitación a 70 - 80°C
 durante doce horas. La formación completa del monoéster
 se comprobó por análisis infrarrojo. Se aisló el producto
 5 del disolvente volátil por arrastre con vapor de agua a
 80°C y a 1 mm de vacío. % N = 2,3 (teórico = 2,31). El pro-
 ducto ácido-éster puede representarse por la fórmula.



en la que R es un radical polialkenílico que tiene un pe-
 so molecular de aproximadamente 1350.

10 En el ensayo del Coquizador de Panel, una mezcla
 que contiene 1,0% del ácido-éster anterior da un peso de
 depósito de 28 mg. El mismo aceite sin el aditivo da un
 peso de depósito de 322 mg.

Ejemplo 14

15 Una mezcla de 1390 gramos de una solución al 90%
 en xileno de anhídrido polibutenilsuccínico (preparado a
 partir de anhídrido maléico y polibuteno de peso molecu-
 lar 950) , con un contenido de anhídrido de 0,720 milimo-
 les/gramo, y 130 gramos de t-octilamina, se agitó y se
 20 calentó a 100°C durante 10 horas. La expulsión a vacío de
 los disolventes y de la t-octilamina que no había reaccio-
 nado produjo el ácido ámico intermedio (% N = 0,90). Se
 hicieron reaccionar cantidades equimolares del ácido ámico



y de N-metil-N-hidroxietilformamida de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 4, y el producto final de alkenilsuccinato se liberó de componentes volátiles bajo vacío y se filtró.

5 En el ensayo del Coquizador de Panel, una mezcla que contiene 1,0% del alquenilsuccinamato anterior da un peso del depósito de 55 mg. El mismo aceite sin el aditivo da un peso de depósito de 322 mg.

10 Se obtuvieron resultados de ensayo similares cuando se repitieron los ejemplos 3 y 4, excepto que se empleó en lugar de polibuteno, polipropileno clorado que tenía un peso molecular número medio de aproximadamente 900 y un contenido de cloro de 3,9%. El anhídrido polipropenilsuccínico da, por análisis, 0,91 milimoles de anhídri-
15 do por gramo de material.

 Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 11 de Agosto de 1967, con el número 659.888, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

- N O T A -

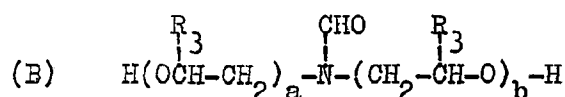
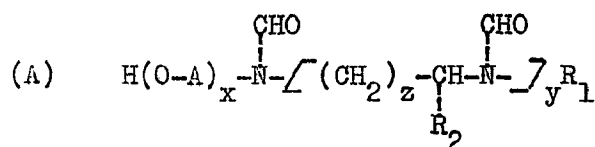
 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

19.9.68

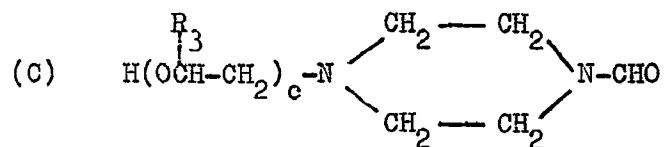
- 41 -



1.- Un método de preparar una composición fluida funcional en el que una base fluida funcional, por ejemplo, una base de combustible o una base de lubricante, se combina con un agente mejorador, caracterizado por el hecho de que dicho agente mejorador es el producto de reacción de (1) un compuesto seleccionado del grupo constituido por un anhídrido alkenilsuccínico, un ácido alkenilsuccínico y un ácido alkenilsuccinámico y (2) al menos un hidroxicompuesto que contiene el grupo formamido, que tenga las fórmulas:



ó



donde A es un grupo alquileno que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, R₁ es hidrógeno, un grupo (C₁-C₂₄)-alcoholo, un grupo (C₅ a C₇)-cíclico alifático, fenilo, bencilo, o un fenilo (C₁ a C₄)-alcohol-sustituido, R₂ y R₃ se seleccionan independientemente entre hidrógeno y metilo, a es un número entero que tiene un valor de 1 como mínimo, b es



un número entero que tiene un valor de 1 como mínimo y la suma de a más b tiene un valor comprendido entre 2 y 30, c es un número entero que tiene un valor comprendido entre 1 y 5, x es un número entero que tiene un valor comprendido entre 1 y 30, y es un número entero que tiene un valor comprendido entre 0 y 4 y z es un número entero que tiene un valor comprendido entre 1 y 5.

2.- Un método conforme a la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el radical alkenilo del compuesto (1) contiene de 12 a 200 átomos de carbono.

3.- Un método conforme a la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que el anhídrido alkenil-succínico es el anhídrido polibutenil succínico.

4.- Un método conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que en la fórmula A de dicho compuesto (2), R_1 es hidrógeno o metilo, A es etileno, x es 1, e y es 0.

5.- Un método conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que en la fórmula A del compuesto (2) R_1 y R_2 son hidrógeno A es etileno y x , y z son todos ellos iguales a 1.

6.- Un método conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que en el compuesto (2) de fórmula (B), R_3 es hidrógeno y a y b son, ambos iguales a 1.

7.- Un método de preparar una composición fluida funcional a base de alquenilsuccinatos.

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



Esta Memoria consta de cuarenta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 21 SEP. 1968

P.A.

Alberto de Elzabur
de Polan
[Handwritten signature]