

364617



SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I.P.C.	
CLAS. C	07
NOMENCLATURA C	

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: THE LUBRIZOL CORPORATION

RESIDENCIA: 29400 Lakeland Boulevard, Box 3057,

Euclid Station, CLEVELAND, Ohio 44117, Estados Unidos

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE

ESTERES SOLUBLES EN ACEITE UTILIZABLES

COMO ADITIVOS EN LUBRICANTES Y COMBUSTIBLES"

Prioridad: Patente Estadounidense n.º 712.627 del 13-3-68.

RK/



1969

1 Este invento se refiere a nuevas composiciones de ma-
teria solubles en aceite y a combustibles y lubricantes que
contienen estas composiciones. En especial, el invento se
5 refiere a ésteres de ácidos monocarboxílicos de elevado pe-
so molecular con alcoholes polihídricos o aminoalcoholes y
a las composiciones combustibles y lubricantes que contie-
nen estos ésteres.

10 Los ésteres del invento comunican propiedades de dis-
persión de los sedimentos a los aceites lubricantes tales
como los aceites lubricantes del cárter utilizados en los
motores de combustión interna. Los ésteres son eficaces a
temperaturas inferiores a las de los detergentes básicos
que contienen metales. Esto es especialmente ventajoso en
15 el funcionamiento de los motores durante cortos periodos de
tiempo, por ejemplo, en el típico recorrido de parada y
arranque de los automóviles. En estas condiciones de opera-
ción, el aceite del motor no alcanza las temperaturas ópti-
mas y los detergentes que contienen metales, tales como los
20 petrosulfonatos básicos de metales alcalino-térreos, no son
completamente eficaces. En los combustibles, los ésteres
sirven para reducir la formación de depósitos carbonosos
dentro del motor, como los que se acumulan en las puntas de
las válvulas. Además, la incorporación de los ésteres a los
combustibles provoca la limpieza del sistema combustible,
25 es decir, el carburador, las conducciones de combustible y
similares.

De acuerdo con lo que antecede, un objeto principal
de este invento es proporcionar nuevos ésteres.

30 Otro objeto del invento es proporcionar ésteres so-
lubles en aceite de ácidos monocarboxílicos de elevado peso



1 molecular.

 Un objeto adicional es proporcionar composiciones com
bustibles y lubricantes que contengan los ésteres del inven
to como aditivos.

5 Estos y otros objetivos del invento se alcanzan pro-
porcionando un éster soluble en aceites de un ácido carbo-
xílico y un alcohol, caracterizado por la presencia dentro
de su estructura de (A) una porción ácido carboxílico que
10 es el resto acílico de un ácido monocarboxílico que contie-
ne como mínimo alrededor de 50 átomos de carbono alifático
y está esencialmente exento de insaturación etilénica y (B)
una porción alcohol que es el resto oxi de un alcohol poli-
hídrico o de un aminoalcohol. Estos ésteres se incorporan a
los combustibles y lubricantes para proporcionar las compo-
15 siciones combustibles y lubricantes consideradas en este
invento.

 Los ésteres se preparan fácilmente por procedimientos
de esterificación convencionales conocidos, utilizando pro-
ductos intermedios que son fácilmente asequibles en el mer-
20 cado o que se preparan fácilmente aplicando técnicas cono-
cidas. La preparación de los ésteres se discute con más de-
talle más adelante.

 La porción acilo de los ésteres deriva de un ácido
monocarboxílico. Una característica especialmente importan-
25 te de la porción acilo es su tamaño. El radical debe conte-
ner por lo menos alrededor de 50 átomos de carbono alifáti-
co, excluido el átomo de carbono carboxílico. Esta limita-
ción está basada en consideraciones de solubilidad en el
aceite y de eficacia de las composiciones como aditivos en
30 los lubricantes y combustibles. Otro aspecto importante del



1969

1 radical acilo es que preferiblemente debe estar esencialmen
te saturado, es decir, como mínimo alrededor del 95 % del
número total de las uniones covalentes carbono-carbono de-
ben ser enlaces saturados. En un aspecto especialmente pre-
5 ferido del invento, por lo menos alrededor del 98 % de es-
tos enlaces covalentes son saturados. Evidentemente, pueden
ser saturados todos los enlaces covalentes. Un grado mayor
de insaturación hace a los ésteres más susceptibles a la
oxidación, a la degradación y a la polimerización y esto
10 disminuye la eficacia de los productos finales como aditi-
vos de lubricantes y combustibles.

Además, la porción acilo de los ésteres debe estar
esencialmente exenta de grupos colgantes solubilizantes en
aceite, es decir, grupos que contengan más de unos 6 átomos
15 de carbono alifático. Aunque pueden encontrarse presentes
algunos de estos grupos colgantes solubilizantes en aceite,
preferiblemente no deben pasar de uno de estos grupos por
cada 25 átomos de carbono alifático en la cadena hidrocarbo-
nada principal del radical acilo.

20 La porción acilo puede contener sustituyentes pola-
res siempre que éstos no se encuentren presentes en propor-
ciones suficientemente altas para alterar notablemente el
carácter hidrocarbonado del radical. Son sustituyentes po-
lares adecuados típicos los siguientes: halógeno, como clo-
25 ro y bromo, oxo, oxi, formilo, sulfonilo, sulfinilo, tio,
nitro, etc. Estos sustituyentes polares, caso de encontrar-
se presentes, no deben pasar del 10 % en peso del total de
la porción hidrocarbonada del radical ácido carboxílico,
excluido el grupo carboxilo.

30 Los agentes de acilación de ácido monocarboxílico ade-
cuados para la preparación de los ésteres pueden ser obte-



1909

1 nidos por procedimientos conocidos en la técnica y descri-
tos, por ejemplo, en las patentes estadounidenses 3.087.936.
3.163.603, 3.172.892, 3.189.544, 3.219.666, 3.272.746,
3.288.714, 3.306.907, 3.331.776, 3.340.281, 3.341.542 y
5 3.346.354. Por razones de brevedad, estas patentes se in-
corporan aquí por su descripción de los métodos adecuados
de preparación de agentes de acilación de ácido monocarbo-
xílico de elevado peso molecular que pueden ser utilizados
en la obtención de los ésteres del presente invento.

10 Como se describe en las patentes mencionadas, existen
diversos procedimientos para la preparación de los agentes
de acilación a base de ácidos monocarboxílicos. En general,
el procedimiento implica la reacción de (1) un ácido mono-
carboxílico, un haluro de ácido o un anhídrido etilénicamen-
15 te insaturados con (2) un hidrocarburo etilénicamente insa-
turado conteniendo como mínimo alrededor de 50 átomos de
carbono alifático o un hidrocarburo clorado conteniendo co-
mo mínimo alrededor de 50 átomos de carbono alifático, a
una temperatura comprendida aproximadamente entre 100° y
20 300°C. El reactivo hidrocarburo clorado o hidrocarburo eti-
lénicamente insaturado puede contener, naturalmente, sus-
tituyentes polares, grupos colgantes solubilizantes en
aceite y estar insaturado dentro de las limitaciones gene-
rales antes explicadas. Son estos reactivos hidrocarbona-
25 dos o esencialmente hidrocarbonados los que proporcionan
la mayor parte de los átomos de carbono alifático presen-
tes en la porción acilo de los ésteres.

30 Cuando se prepara el agente acilante ácido carboxíli-
co de acuerdo con uno de estos dos procedimientos, el áci-
do monocarboxílico reaccionante responde a la fórmula gene-



1909

1 ral R_0 -COOH, donde R_0 contiene hasta unos 9 átomos de car-
bono alifático y se caracteriza por la presencia de un en-
lace covalente carbono-carbono etilénicamente insaturado,
como mínimo. Normalmente, los ácidos responden a las fórmu-
5 las $RCH=CH(CH_2)_nCOOH$ o $RCH=C(R')COOH$, donde R es hidrógeno o
alquilo y R' es hidrógeno o metilo, con la condición de
que R, R' y n sean tales que el número total de átomos de
carbono en el ácido no pase de 10. El reactivo ácido tam-
bién puede ser el correspondiente haluro de ácido carboxí-
10 lico, anhídrido, u otro agente acilante equivalente y las
mezclas de éstos. Generalmente, el número total de átomos
de carbono en el reactivo ácido no debe pasar de 6. De pre-
ferencia, el reactivo ácido contendrá por lo menos una
unión etilénica en posición α, β con respecto a la función
15 carboxilo. Son ejemplos de reactivos ácidos el ácido acrí-
lico, ácido metacrílico, cloruro de acrilo, ácido alilacé-
tico, ácido cinámico, ácido crotónico, ácido angélico, áci-
do tíglico, ácido sórbico, ácido 10-decenoico y similares.

20 Como resulta de la discusión que antecede, los agentes
de acilación a base de ácido carboxílico pueden contener
grupos cíclicos y/o aromáticos. No obstante, los ácidos son
de naturaleza esencialmente alifática y en la mayoría de
los casos, los agentes de acilación preferidos son los áci-
dos, anhídridos y haluros monocarboxílicos.

25 El reactivo hidrocarbonado etilénicamente insaturado
y el reactivo hidrocarbonado clorado utilizados en la pre-
paración de los agentes de acilación son principalmente las
fracciones de petróleo de elevado peso molecular y esen-
cialmente saturadas y los polímeros olefínicos esencialmen-
30 te saturados y los productos clorados correspondientes. Se



1969

1 prefieren los polímeros y polímeros clorados derivados de
las mono-olefinas que contienen de 2 a unos 30 átomos de
carbono. Son polímeros especialmente útiles los polímeros
de 1-mono-olefinas como etileno, propeno, 1-buteno, isobu-
5 teno, 1-hexeno, 1-octeno, 2-metil-1-hepteno, 3-ciclohexil-
1-buteno y 2-metil-5-propil-1-hexeno. También son útiles
los polímeros de las olefinas medias, es decir las olefinas
en las que la unión olefínica no se encuentra en la posición
terminal. Como ejemplos citaremos 2-buteno, 3-penteno y
10 4-octeno.

También son fuentes útiles de reactivos etilénicamente
insaturados los interpolímeros de las 1-mono-olefinas cita-
das entre sí y con otras sustancias olefínicas interpoli-
merizables tales como olefinas aromáticas, olefinas cíclicas
15 y poliolefinas. Entre estos interpolímeros se encuentran,
por ejemplo, los preparados por polimerización de isobuteno
conestireno, isobuteno con butadieno, propeno con isopreno,
propeno con isobuteno, etileno con piperileno, isobuteno
con cloropreno, isobuteno con p-metilestireno, 1-hexeno con
20 1,3-hexadieno, 1-octeno con 1-hexeno, 1-hepteno con 1-pente-
no, 3-metil-1-buteno con 1-octeno, 3,3-dimetil-1-penteno
con 1-hexeno, isobuteno con estireno y piperileno, etc.

Por razones de solubilidad en aceites y estabilidad,
los interpolímeros considerados para uso en la preparación
de los agentes acilantes de este invento deben ser esencial-
25 mente alifáticos y esencialmente saturados, es decir, deben
contener por lo menos alrededor del 80 %, y preferiblemente
alrededor del 95 %, en peso, de unidades derivadas de mono-
olefinas alifáticas. De preferencia contendrán no más de
30 alrededor del 5 % de enlaces olefínicos, calculado sobre el



1 número total de enlaces covalentes carbono-carbono presen-
tes.

5 Los hidrocarburos clorados y los hidrocarburos etilé-
nicamente insaturados utilizados en la preparación de los
agentes acilantes pueden tener pesos moleculares comprendi-
dos aproximadamente entre 700 y 100.000 o incluso más altos.
Los reactivos preferidos son las poliolefinas y las poliole-
finas cloradas antes descritas con un peso molecular medio
10 alrededor de 700 a 5000. Cuando el agente acilante tiene un
peso molecular superior a 10.000 aproximadamente, la compo-
sición nitrogenada acilada también posee propiedades de me-
jora del índice de viscosidad.

15 En lugar de los hidrocarburos e hidrocarburos clora-
dos de elevado peso molecular antes descritos, pueden utili-
zarse en las reacciones antes ilustradas para la prepara-
ción de agentes acilantes, hidrocarburos que contengan sus-
tituyentes polares activadores que sean capaces de activar
la molécula de hidrocarburo en lo que se refiere a la reac-
ción con un reactivo ácido etilénicamente insaturado. Estos
20 sustituyentes polares son las uniones sulfuro y disulfuro
y los radicales nitro, mercapto, carbonilo y formilo. Son
ejemplos de estos hidrocarburos sustituidos con grupos pola-
res el sulfuro de polipropeno, el disulfuro de di-poli-iso
buteno, el aceite mineral nitrado, el sulfuro de di-poli-
25 etileno, el polietileno bromado, etc.

Los ácidos monocarboxílicos acilantes pueden ser obte-
nidos por oxidación de un monoalcohol con permanganato potá-
sico o por reacción de un polímero olefínico halogenado de
elevado peso molecular con una cetena. Otro método conve-
niente para la preparación de ácido monocarboxílico consis-
30



1 te en la reacción de sodio metálico con un éster acetoacéti-
co o un éster malónico de un alcohol para formar un derivado
sódico del éster y la posterior reacción del derivado sódico
5 con un hidrocarburo halogenado de elevado peso molecular,
tal como cera bromada o poli-isobuteno bromado. Los ácidos
monocarboxílicos acilantes también pueden ser obtenidos por
reacción de ácidos monocarboxílicos clorados, anhídridos,
haluros de acilo y similares con hidrocarburos etilénicamen-
10 te insaturados o hidrocarburos sustituidos químicamente in-
saturados, como las poliolefinas y poliolefinas sustituidas
descritas anteriormente, en la forma establecida en la paten-
te estadounidense 3.340.281. Los anhídridos de ácido se ob-
tienen por deshidratación de los ácidos correspondientes. La
deshidratación se realiza fácilmente calentando el ácido a
15 una temperatura superior a unos 70°C, preferiblemente en pre-
sencia de un agente de deshidratación, por ejemplo anhídrido
acético. Los haluros de ácido de los ácidos carboxílicos pue-
den ser preparados por reacción de los ácidos o de sus anhí-
dridos con un agente de halogenación como tribromuro de fós-
20 foro, pentacloruro de fósforo o cloruro de tionilo.

Los ésteres se preparan generalmente haciendo reaccio-
nar el agente acilante ácido carboxílico, preferiblemente el
propio ácido, su cloruro de ácido o un anhídrido del mismo,
con el alcohol deseado, de acuerdo con los procedimientos
25 convencionales de preparación de ésteres de ácido carboxíli-
co. Estos alcoholes son alcoholes polihídricos caracterizados
por 2 a 10 grupos hidroxilo o aminoalcoholes y pueden ser de
estructura y composición química bastante diversas.

Los alcoholes polihídricos útiles son los alquilengli-
30 coles y los polioxialquilenglicoles como etilenglicol, pro-



1 pilenglicol, trimetilenglicol, butilenglicol y poliglicoles
como dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, di-
propilenglicol, tripropilenglicol, dibutilenglicol, tribu-
5 tilenglicol y otros alquilenglicoles y polioxialquilengli-
coles en los que el radical alquileno contiene de 2 a 8 áto-
mos de carbono aproximadamente. Los monoéteres de los poli-
oxialquilenglicoles son también útiles en la preparación de
los ésteres del presente invento. Entre éstos se encuentran
10 los éteres monoarílicos, éteres monoalquílicos y éteres mo-
noaralquílicos de fórmula $HO-(R_1-O)_n-R_2-OR_3$, donde R_3 es
arilo como fenilo, alcoxi(inferior)fenilo o alquil(inferior)-
fenilo, alquilo inferior como etilo, propilo, terc-butilo,
pentilo, etc. y aralquilo como bencilo, feniletilo, fenil-
propilo, p-etilfeniletilo, etc., n es un número entero com-
15 prendido entre 2 y 150 aproximadamente y R_1 y R_2 son grupos
alquileno inferiores de hasta 8 átomos de carbono, pero pre-
feriblemente de 2 a 4 átomos.

Otros alcoholes polihídricos útiles son el glicerol,
éter monometílico de glicerol, pentaeritritol, ácido 9,10-
20 dihidroxiesteárico, éster etílico de ácido 9,10-dihidroxi-
esteárico, 3-cloro-1,2-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,4-
butanodiol, 2,3-hexanodiol, 2,4-hexanodiol, pinacol, eri-
tritol, arabitol, sorbitol, manitol, 1,2-ciclohexanodiol,
1,4-ciclohexanodiol, 1,4-(2-hidroxietil)ciclohexano, 1,4-
25 dihidroxi-2-nitrobutano, 1,4-di(2-hidroxietil)benceno, hi-
dratos de carbono como glucosa, ramosa, manosa, gliceral-
dehido y galactosa, di(2-hidroxietil)amina, tri(3-hidroxipropil)amina, N,N'-di(hidroxietil)etilendiamina, copolímero
de alcohol alílico y estireno, etc.

30 Dentro de este grupo de alcoholes alifáticos se inclu-



1969

1 yen los alcoholes polihídricos que contienen como mínimo
tres grupos hidroxilo, por lo menos uno de los cuales ha si-
do esterificado con un ácido monocarboxílico conteniendo de
8 a 30 átomos de carbono aproximadamente, tal como ácido oc-
5 tanoico, ácido oleico, ácido esteárico, ácido linoleico, áci-
do dodecanoico o ácido del tall-oil. Son ejemplos de estos
alcoholes polihídricos parcialmente esterificados el mono-
oleato de sorbitol, mono-oleato de sorbitano, mono-oleato
de glicerol, mono-estearato de glicerol, di-estearato de sor-
10 bitol y di-dodecanoato de eritritol.

Una clase preferida de ésteres son los preparados a par-
tir de alcoholes polihídricos que contienen hasta 10 átomos
de carbono y especialmente los que contienen de 3 a 10 áto-
mos de carbono. Esta clase de alcoholes comprende el glice-
15 rol, eritritol, pentaeritritol, ácido glucónico, gliceralde-
hido, glucosa, arabinosa, 1,7-heptanodiol, 2,4-heptanodiol,
1,2,3-hexanotriol, 1,2,4-hexanotriol, 1,2,5-hexanotriol,
2,3,4-hexanotriol, 1,2,3-butanotriol, 1,2,4-butanotriol,
ácido quínico, 2,2,6,6-tetraquis-(hidroximetil)ciclohexanol,
20 1,10-decanodiol, digitalosa y similares. Los ésteres prepara-
dos a partir de alcoholes alifáticos que contienen por lo
menos tres grupos hidroxilo y hasta 10 átomos de carbono son
especialmente preferidos.

Una clase especialmente preferida de alcoholes polihídri-
25 cos para la preparación de los ésteres utilizados como mate-
riales de partida en el presente invento son los alcanoles
polihídricos que contienen de 3 a 10 átomos de carbono y es-
pecialmente los que contienen de 3 a 6 átomos de carbono y
tienen por lo menos tres grupos hidroxilo. Estos alcoholes
30 están ilustrados en los alcoholes específicamente identifi-



1 cados anteriormente y están representados por glicerol, eritritol, pentaeritritol, manitol, sorbitol, 1,2,4-hexanotriol y similares.

5 Los aminoalcoholes considerados adecuados para la preparación de los ésteres pueden ser monohídricos o polihídricos. Son ejemplos de aminoalcoholes adecuados las N-hidroxiálquil(inferior)aminas y poliaminas como 2-hidroxi-etilamina, 3-hidroxi-butilamina, di-(2-hidroxi-etil)amina, tri-(2-hidroxi-etil)amina, di-(2-hidroxi-propil)amina, N,N,N'-tri-(2-hidroxi-etil)etilendiamina, N,N,N'-tetra-(2-hidroxi-etil)etilendiamina, N-(2-hidroxi-etil)piperazina, N,N'-di-(3-hidroxi-propil)piperazina, N-(2-hidroxi-etil)morfolina, N-(2-hidroxi-etil)-2-morfolinona, N-(2-hidroxi-etil)-3-metil-2-morfolinona, N-(2-hidroxi-propil)-6-metil-2-morfolinona, 15 N-(2-hidroxi-etil)-5-carbetoxi-2-piperidona, N-(2-hidroxi-propil)-5-carbetoxi-2-piperidona, N-(2-hidroxi-etil)-5-(N-butyl-carbamil)-2-piperidona, N-(2-hidroxi-etil)piperidina, N-(4-hidroxi-butyl)piperidina, N,N-di-(2-hidroxi-etil)glicina y sus ésteres con alcoholes alifáticos, especialmente alcanoles inferiores, N,N-di-(3-hidroxi-propil)glicina y similares. Tam- 20 bién se consideran otras alquilenpoliaminas mono- y poli-N-hidroxiálquil-sustituídas en las que los radicales alquilenoc contienen de 2 a 4 átomos de carbono y la poliamina contiene hasta siete grupos amino.

25 Como se ha mencionado anteriormente, los ésteres se preparan mezclando el alcohol y el ácido carboxílico acilante a una temperatura de unos 100°C o más y generalmente a 150-300°C. La reacción transcurre generalmente en presencia de un diluyente orgánico esencialmente inerte. Entre los di- 30 luyentes adecuados se encuentran los hidrocarburos alifáticos,



1969

1 cicloalifáticos y aromáticos y sus análogos clorados, de
los que son ejemplos el pentano, hexano, heptano, ciclohe-
xano, benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, clorohexanos
y similares. También pueden emplearse como diluyentes los
5 aceites minerales, naftas, lignoína y similares. El diluyen-
te se selecciona preferiblemente de forma que no plantee
problemas de solubilidad cuando la solución de éster así
preparada se agrega al combustible o lubricante. Es decir,
es conveniente preparar el éster en un diluyente que sea
10 soluble en el combustible o lubricante en el que va a ser
utilizado. El aceite mineral de baja viscosidad es un di-
luyente especialmente útil, ya sea sólo o en combinación
con otros diluyentes.

15 La mezcla de reacción comprende por lo menos un agen-
te de acilación ácido monocarboxílico y un alcohol como mí-
nimo. Esto es, las composiciones de éster consideradas en
el presente invento comprenden las mezclas de ésteres prepa-
rados por reacción de uno o más ácidos monocarboxílicos aci-
lantes diferentes con uno o más alcoholes distintos del ti-
20 po general antes descrito. También pueden prepararse las mez-
clas de ésteres mezclando dos o más ésteres preparados in-
dividualmente.

25 La estequiometría de la reacción requiere por lo me-
nos 1 equivalente de alcohol por cada equivalente de agente
acilante. Los agentes acilantes tienen 1 equivalente por
mol mientras que el número de equivalentes de un alcohol por
mol depende del número de grupos hidroxilo alcohólico li-
bres presentes. Así, el glicerol contiene 3 equivalentes por
30 mol; el pentaeritritol, cuatro; la tri-(2-hidroxietil)amina,



1969

1 tres; el polioxietilenglicol, dos; etc. Normalmente, la cantidad total de agente acilante y alcohol utilizado en la mezcla de reacción variará entre una proporción de 1:1 moles y 1:1 equivalentes aproximadamente.

5 Como resultará evidente para los expertos en la técnica, es posible combinar hasta 1 mol de agente acilante ácido monocarboxílico con cada grupo hidroxilo alcohólico libre presente. Por consiguiente, los ésteres del invento incluyen los alcoholes polihídricos poliesterificados. Cuando
10 se emplean aminoalcoholes, es posible que parte del agente de acilación reaccione con los grupos amino primarios o secundarios. Los compuestos caracterizados por un grupo resultante de la reacción del agente acilante con un grupo amino, es decir un grupo amida, no están incluidos dentro de los
15 límites del presente invento. Solamente se consideran en nuestro invento los ésteres exentos de tales grupos.

 Los siguientes ejemplos ilustran las realizaciones preferidas de este invento. En estos ejemplos y en cualquier otra parte de la memoria y reivindicaciones, los términos,
20 "porcentajes" y "partes" se refieren a porcentajes y partes en peso, a menos que se indique lo contrario.

EJEMPLO 1

 Se prepara un éster de ácido carboxílico añadiendo lentamente 3240 partes de un ácido carboxílico de elevado peso
25 molecular (preparado por reacción de poli-isobutileno clorado y ácido acrílico en una relación equivalente 1:1 y con un peso molecular medio de 982) a una mezcla de 200 partes de sorbitol y 1000 partes de aceite diluyente, a lo largo de un periodo de 1½ horas, manteniendo una temperatura de 115-
30



1 125°C. A continuación se añaden 400 partes de aceite dilu-
yente adicional y la mezcla se mantiene a unos 195-205°C du-
rante 16 horas, mientras se hace burbujear nitrógeno a tra-
vés de la misma. Después se añaden 755 partes adicionales de
5 aceite, se enfría la mezcla a 140°C y se filtra. El filtrado
es una solución oleosa del éster deseado.

EJEMPLO 2

10 Se prepara un éster calentando 658 partes de un ácido
carboxílico con un peso molecular medio de 1018 (preparado
por reacción de poli-isobuteno clorado con ácido acrílico)
con 22 partes de pentaeritritol, mientras se mantiene una
temperatura de unos 180-205°C durante 18 horas aproximada-
mente, durante las cuales se hace pasar nitrógeno a través
de la mezcla. A continuación se filtra la mezcla y el fil-
trado es el éster deseado.
15

EJEMPLO 3

20 A una mezcla constituida por 408 partes de pentaeritri-
tol y 1100 partes de aceite, calentada a 120°C, se añaden
lentamente 2946 partes del ácido del Ejemplo 1 que ha sido
calentado previamente a 120°C, 225 partes de xileno y 95 par-
tes de éter dimetílico de dietilenglicol. La mezcla resul-
tante se calienta a 195-205°C, en atmósfera de nitrógeno y
en condiciones de reflujo, durante 11 horas, se destila a
140°C y 22 mm de Hg de presión y se filtra. El filtrado com-
prende el éster deseado. Se diluye hasta un contenido total
25 en aceite del 40 %.

EJEMPLO 4

30 (A) Se prepara un éster siguiendo el procedimiento gene-
ral del Ejemplo 1, haciendo reaccionar un equivalente de un
cloruro de ácido carboxílico (preparado por reacción de



1969

1 1 mol de poli-isobuteno (peso molecular medio, 1500) con
2,5 moles de cloruro de cloroacetilo de acuerdo con la pa-
tente estadounidense 3.340.281 y separando después el exce-
so de cloruro de cloroacetilo) con 3 equivalentes de mani-
5 tol. Después de filtrar, el filtrado se diluye hasta un con-
tenido en aceite mineral del 40 %.

(B) Se repite el procedimiento del Ejemplo 4 (A) pero
el cloruro de ácido se sustituye por 1 equivalente de un
cloruro de ácido preparado por reacción de un copolímero de
10 isobutileno/propileno (peso molecular medio, 2200) conte-
niendo alrededor del 20 % de unidades de propileno y cloru-
ro de cloroacetilo, en una relación molar de copolímero a
cloruro de cloroacetilo de 1:2,5, siguiendo el procedimiento
de la patente 3.340.281.

15 Siguiendo el procedimiento general del Ejemplo 1, se
preparan ésteres a partir de los agentes acilantes y de los
alcoholes indicados en la siguiente tabla, en la relación
equivalente mostrada. Evidentemente, puede utilizarse más o
menos diluyente en la medida deseada para facilitar la mani-
20 pulación, etc. Empleando otros agentes de acilación y alco-
holes de los tipos antes discutidos e ilustrados en lugar de
los indicados en la tabla o en los ejemplos anteriores, pue-
den prepararse fácilmente otros ésteres del tipo considerado
en el presente invento.

25

30



1969

1

TABLA

Ej.	Agente de acilación (X)	Alcohol (Y)	Relación equivalente (X) : (Y)
5	A	polioxietilenglicol (P.M. medio, 400)	1:1
6	A	polioxipropilenglicol (P.M. medio, 425)	1,5:2
7	A	polioxipropilenglicol (P.M. medio, 1025)	1:2
8	B	glicerol	2:3
9	A	di(2-hidroxietyl)amina	1:1
10	A	mono-oleato de sorbitano	1:1
11	A	éter monofenílico de trioxipropilenglicol	1:1
12	A	éter monoetilico de polioxietilenglicol (P.M. medio, 430)	1:1
15	A	1,4-di-(2-hidroxietyl)pi-perazina	1:1
14	C	manitol	1:2
15	A	éter monobencílico de polioxipropilenglicol (P.M. medio, 510)	1:1
16	A	N-(2-hidroxietyl)morfolina	1:1
20	A	N,N'-di(2-hidroxietyl)etilendiamina	1:1
18	A	N,N-di(2-hidroxietyl)glicina	1:2

A = agente de acilación del Ejemplo 1.

B = agente de acilación del Ejemplo 4 (A).

C = agente de acilación del Ejemplo 4 (B).

25

Como se ha mencionado antes, los ésteres de este invento son útiles como aditivos en los lubricantes y combustibles. Cuando se emplean como aditivos de aceites lubricantes, generalmente se encuentran presentes en cantidades comprendidas entre 0,01 % y 30 % en peso, aproximadamente, en la

30



1509

1 composición lubricante final. Normalmente, cuando se emplean
como aditivos de composiciones de aceites lubricantes, los
ésteres se encuentran presentes en cantidades que oscilan
entre 0,5 % y 10 % en peso adecuadamente, aunque en condi-
5 ciones desusadamente adversas, como en el funcionamiento de
ciertos motores diesel, pueden constituir hasta alrededor
del 30 % en peso del lubricante. Los productos son especial-
mente útiles como dispersantes en las composiciones de acei-
tes lubricantes utilizadas en el cárter de diversos moto-
10 res de combustión interna. Aunque pueden ser utilizados
eficazmente en los lubricantes de los piñones y de la trans-
misión, en los fluidos hidráulicos y similares. Cuando se
emplean en los aceites lubricantes, los ésteres pueden ser
utilizados solos o en combinación con otros dispersantes o
15 detergentes. Además, la composición lubricante puede conte-
ner inhibidores de la formación de orín, inhibidores de la
oxidación, agentes mejoradores del índice de viscosidad,
aditivos para presiones extremas y similares. En las paten-
tes antes identificadas que describen los agentes acilantes
20 ácido carboxílico útiles en la preparación de los ésteres
del presente invento se encuentran ejemplos típicos de es-
tos aditivos adicionales.

Los aditivos de este invento pueden ser empleados efi-
cazmente en diversas composiciones lubricantes a base de
aceites lubricantes naturales o sintéticos o de combinacio-
25 nes de aceites naturales y sintéticos miscibles o mutuamen-
te solubles. El término "miscible" se emplea para describir
la situación en la que los aceites son solubles uno en otro,
mientras que el término "mutuamente solubles" se emplea pa-
ra describir una situación en la que un disolvente común
30



1969

1 adecuado, quizá otro aceite lubricante, permite el uso de
dos o más aceites lubricantes en combinación, que de otra
forma no serían normalmente satisfactorios para la combi-
nación debido a problemas de solubilidad. Las composiciones
5 lubricantes consideradas son principalmente aceites lubri-
cantes para motores de combustión interna de ignición por
chispa y de ignición por compresión. No obstante, otras
composiciones lubricantes pueden beneficiarse de la incor-
poración de estos aditivos, incluidos los lubricantes para
10 las transmisiones automáticas, lubricantes de piñones, lu-
bricantes para el trabajo de metales y fluidos hidráulicos.
Aunque las composiciones lubricantes citadas son normalmen-
te líquidos, también se anticipa que pueden ser converti-
dos en lubricantes "espesados" o en grasas para aplicacio-
15 nes específicas por aplicación de los procedimientos conven-
cionales de formación de grasas, sin apartarse de los lími-
tes de este invento.

Entre los aceites naturales se encuentran el aceite de
castor, aceite de manteca y los aceites lubricantes minera-
20 les refinados con disolventes o refinados con ácidos de los
tipos parafínico, nafténico o parafínico-nafténico mixto.
Los aceites de viscosidad lubricante derivados de la hulla
o de la pizarra son también aceites de base útiles. Otros
aceites lubricantes sintéticos son los aceites hidrocarbo-
25 nados como olefinas polimerizadas (v.g. polibutilenos, po-
lipropilenos, etc.); alquilbencenos (v.g. dodecilbencenos,
tetradecilbencenos, dinonilbencenos, di-(2-etilhexil)bence-
nos, etc.); polifenilos (v.g. bifenilos, terfenilos, etc.)
y similares. Los polímeros de óxido de alquileo y sus de-
30 rivados en los que los grupos hidroxilo terminales han sido



1 modificados por esterificación, eterificación, etc., cons-
tituyen otro tipo de aceites lubricantes sintéticos conoci-
dos. Como ejemplos citaremos los aceites preparados por
5 polimerización de óxido de propileno, los éteres alquíli-
cos y arílicos de estos polímeros polioxialquilénicos (v.g.
éter metílico de poli-isopropileno con un peso molecular
medio de 1000, éter difenílico de polietilenglicol con un
peso molecular de 500-1000, éter dietílico de polipropi-
10 lenglicol con un peso molecular de 1000-1500, etc.) o los
ésteres alcanólicos inferiores de los mismos, por ejemplo
los ésteres acéticos. Otra clase adecuada de aceites lu-
bricantes sintéticos son los ésteres de ácidos dicarboxíli-
cos (v.g. ácido ftálico, ácido succínico, ácido maleico,
ácido acelaico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido fu-
15 márico, ácido adípico, etc.) con diversos alcoholes (v.g.
alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol dodecílico,
alcohol 2-etilhexílico, etc.). Entre los ejemplos especí-
ficos de estos ésteres se encuentran el adipato de dibuti-
lo, sebacato de di-(2-etilhexilo), fumarato de di-n-hexilo,
20 sebacato de dioctilo, acelato de di-iso-octilo, ftalato de
dioctilo, ftalato de didecilo, sebacato de dieicoxilo y
similares. Otros aceites lubricantes sintéticos son los
ésteres líquidos de ácidos fosforados (v.g. fosfato de tri-
cresilo, éster dietílico de ácido decanofosfónico, etc.),
25 éteres alquildifenílicos y tetrahidrofuranos polimerizados.
Los aceites a base de silicona, como los aceites de poli-
alquilsiloxano, poliarilsiloxano, polialcoxisiloxano y po-
liariloxisiloxano y los aceites de silicato constituyen
otra clase útil de lubricantes sintéticos (v.g. silicato
30 de tetraetilo, silicato de tetraisopropilo, silicato de



1969

1 tetra-2-etilhexilo, silicato de tetra-(4-metil-2-tetraetilo),
silicato de tetra-p-terc-butilfenilo, hexil-(4-metil-2-pen
5 toxi)disiloxano, poli(metil)siloxano, poli(metilfenil)silo-
xanos, etc.). Esta identificación de ciertos aceites no pre-
tende incluir todos sino que es simplemente ilustrativa del
tipo de aceites básicos considerados por este invento.

En los combustibles, los ésteres provocan la limpie-
za del motor reduciendo o eliminando los depósitos dañinos
en el sistema de combustible, en el motor y en el sistema
10 de escape. Su presencia provoca la limpieza del carburador
y de los conductos de combustible y reduce o elimina la de-
posición de depósitos carbonosos en las partes internas del
motor, por ejemplo en las partes de escape. Normalmente, los
ésteres utilizados en los combustibles derivan de ácidos
15 con un peso molecular medio del orden de 700 a 2000 y de
alcoholes que no contienen más de unos 10 átomos de carbo-
no. Los ésteres se destinan fundamentalmente al uso en los
combustibles destilados del petróleo normalmente líquidos,
es decir, los destilados de petróleo que hierven en el in-
tervalo característico de los combustibles de petróleo, co-
20 mo gasolinas, fuel-oils, combustibles diesel, combustibles
de aviación, queroseno y similares. Cuando se emplean en los
combustibles, generalmente se utilizan en concentraciones
menores que en los lubricantes, por ejemplo, en cantidades
que oscilan entre 0,001 % y 2 % aproximadamente, en peso,
25 y generalmente en cantidades comprendidas aproximadamente
entre 0,01 % y 1 % en peso. Como en el caso de los lubrican-
tes, pueden encontrarse presentes otros aditivos convencio-
nales en las composiciones combustibles consideradas en el
presente invento. Entre los aditivos adicionales se encuen-
30



1 tran los formadores de complejos con plomo, anticongelantes,
agentes contra la obstrucción de los filtros, desemulsionan
tes, supresores de humos y similares.

5 A continuación damos algunos ejemplos de las composi
ciones combustibles y lubricantes consideradas en el presen
te invento.

EJEMPLO A

Aceite mineral SAE 30 conteniendo 1 % del producto
del Ejemplo 1 y 0,5 % del producto del Ejemplo 8.

EJEMPLO B

10 Aceite mineral SAE 20 conteniendo 0,75 % del produc
to del Ejemplo 2 y 0,15 % de la sal de cinc de una mezcla
equimolecular de ácido di-ciclohexilfosforoditioico y ácido
di-isobutilfosforoditioico.

EJEMPLO C

15 Aceite lubricante mineral SAE 10W-30 conteniendo 4 %
del producto del Ejemplo 3.

EJEMPLO D

20 Aceite lubricante mineral SAE 10W-30 conteniendo
1,5 % del producto del Ejemplo 11, 0,075 % de fósforo en
forma del aducto obtenido calentando di-nonilfosforoditioato
con 0,25 moles de óxido de 1,2-hexeno a 100°C, un éster me
tílico sulfurado del ácido del tall-oil con un contenido en
azufre del 15 %, 6 % de un poli-isobuteno mejorador del ín
dice de viscosidad con un peso molecular medio de 100.000
25 aproximadamente, 0,005 % del agente antiespumante poli(meta
crilato de alquilo) y 0,5 % de aceite de manteca.

EJEMPLO E

30 Aceite lubricante mineral SAE 20 conteniendo 2,5 %
del producto del Ejemplo 18, 0,75 % de fósforo en forma de



1969

1 dioctilfosforoditioato, 2 % de un detergente bórico prepa-
rado por neutralización con hidróxido bórico del producto
de reacción hidrolizado de un propileno (peso molecular
2000) con 1 mol de pentasulfuro de fósforo y 1 mol de azu-
5 fre, 3 % de un detergente de sulfonato bórico preparado
por carbonatación de una solución en aceite mineral de áci-
do mahogánico y un exceso estequiométrico del 5 % de hidró-
xido bórico en presencia de octilfenol como promotor a
180°C, 3 % de un dispersante sin cenizas suplementario pre-
10 parado por copolimerización de una mezcla formada por 95 %
en peso de metacrilato de decilo y 5 % en peso de acrilato
de dietilaminoetilo.

EJEMPLO F

15 Una composición lubricante de sebacato de di-2-etil-
hexilo conteniendo 0,75 % del producto del Ejemplo 8.

EJEMPLO G

Un combustible diesel conteniendo 0,2 % del produc-
to del Ejemplo 17.

EJEMPLO H

20 Queroseno conteniendo 0,15 % del producto del Ejem-
plo 9.

EJEMPLO I

Gasolina conteniendo 0,007 % del producto del Ejem-
plo 16.

25 Las composiciones anteriores ilustran distintos ti-
pos de composiciones consideradas en el presente invento.
Se pueden preparar muchas composiciones adicionales, evi-
dentes para los expertos en la técnica, simplemente susti-
tuyendo la totalidad o parte de los ésteres utilizados en
30 estos combustibles y lubricantes por una cantidad igual de



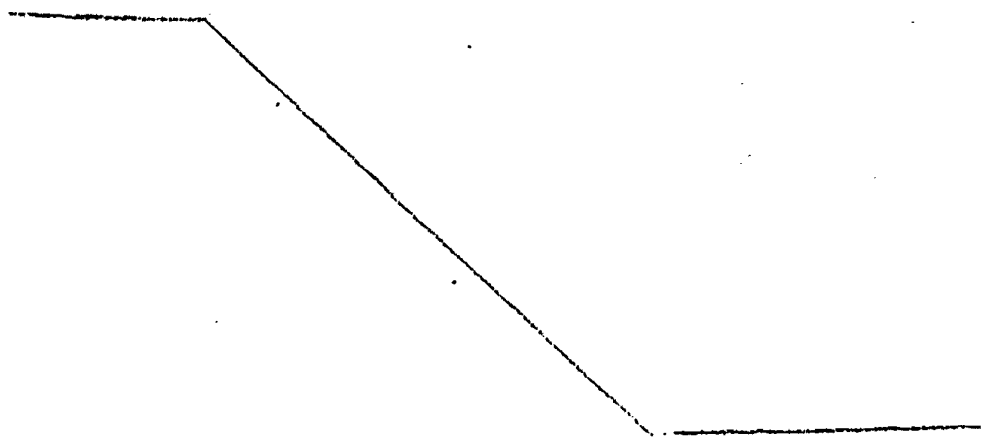
1 otros ésteres del presente invento. Evidentemente, las can-
tidades óptimas para cualquier aplicación dependerán del
aditivo o combinación de aditivos particulares selecciona-
dos, del combustible o lubricante específico y del ambiente
5 específico en el que se va a utilizar el combustible o lu-
bricante. Estas cantidades óptimas pueden ser determinadas
mediante técnicas de evaluación convencionales corrientes
en la industria.

10 Como resultará evidente para los expertos en la
técnica, la terminología "porción ácido carboxílico" y
"resto acilo de un ácido monocarboxílico" en el sentido uti-
lizado en la memoria y reivindicaciones, pretende describir
el radical acilo de ácido carboxílico de los ésteres del
invento (por ejemplo, $R_4-\overset{|}{C}=O$, donde R_4 contiene por lo me-
15 nos unos 50 átomos de carbono alifático). Análogamente, los
términos "porción alcohólica" y "resto oxi" describen el
radical alcohólico del éster, es decir, el radical oxi co-
rrespondiente al alcohol esterificado exento de uno o más
hidrógenos de los grupos hidroxilo alcohólicos (por ejem-
20 plo, $-OCH_2CHOHCH_2O-$, $-OCH_2CH_2N(CH_2CH_2OH)_2$, etc.

En resumen, la Patente de Invención que se solici-
ta recaerá sobre las siguientes:

25

30





REIVINDICACIONES

1
5
10
15
20
25
30

1. Un procedimiento para la preparación de ésteres solubles en aceite utilizables como aditivos en lubricantes y combustibles, estando caracterizado dicho procedimiento porque por lo menos un agente de acilación de ácido monocarboxílico que tiene dentro de su estructura por lo menos alrededor de 50 átomos de carbono alifático se reacciona con por lo menos un reactivo alcohol seleccionado entre los alcoholes polihídricos o aminoalcoholes a una temperatura de por lo menos alrededor de 100°C y, opcionalmente, en la presencia de un diluyente.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado además porque la cantidad total de alcohol polihídrico y aminoalcohol usado en el procedimiento es tal que tiene por lo menos un equivalente de alcohol polihídrico o aminoalcohol por cada equivalente de ácido carboxílico.

3. El procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado además porque el agente de acilación de ácido monocarboxílico es por lo menos un miembro seleccionado entre el grupo formado por ácido carboxílico per se o el ácido carboxílico anhídrido.

4. El procedimiento según la reivindicación 3, en el que el peso molecular medio del agente de acilación de ácido carboxílico esta dentro de la gama comprendida entre 700 y 5000 aproximadamente.

5. El procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado además por el hecho de que el alcohol polihídrico o aminoalcohol contiene hasta aproximadamente 40 átomos de carbono alifático.



1969

1

6. El procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado además porque el reactivo alcohol es por lo menos un alcohol polihídrico que contiene por lo menos 3 grupos hidroxilo.

5

7. El procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado además porque el reactivo alcohol es por lo menos un alcohol polihídrico que contiene hasta 10 átomos de carbono alifático.

10

8. El procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado además porque el reactivo alcohol es por lo menos un miembro seleccionado entre el grupo formado por glicerol, eritritol, pentaeritritol, manitol y sorbitol.

15

9. El procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado además porque el reactivo alcohol es un aminoalcohol polihídrico.

20

10. El procedimiento para la preparación de ésteres solubles en aceite, caracterizado porque un agente de acilación de ácido monocarboxílico que tiene un peso molecular medio comprendido entre 700 y 5000 aproximadamente y sustancialmente exento de insaturación etilénica se reacciona con un reactivo alcohol seleccionado entre el grupo formado por polioxialquilenglicoles y los ésteres monoarílicos, monoalquílicos, o monoaralquílicos de estos polioxialquilenglicoles a una temperatura de reacción de por lo menos alrededor de 100°C y, opcionalmente, en la presencia de un diluyente.

25

30

11. El procedimiento para la preparación de un éster soluble en aceite de un ácido carboxílico y un alcohol, caracterizado porque un agente de acilación de ácido monocarboxílico que esta sustancialmente exento de in-



1969

1 saturación etilénica y tiene un peso molecular medio com-
prendido entre 700 y 5000 se reacciona con un alcohol se-
leccionado entre el grupo formado por alcoholes polihídri-
cos y amino alcoholes a una temperatura de por lo menos al
5 rededor de 100°C y, opcionalmente, en la presencia de un
diluyente.

12. El procedimiento según la reivindicación 11,
caracterizado además porque el reactivo alcohol es un miem-
bro seleccionado entre el grupo formado por alcanoles polí-
10 hídricos que contiene de 3 a 6 grupos hidroxilo y hasta
unos 10 átomos de carbono.

13. El procedimiento según la reivindicación 11,
caracterizado además porque el reactivo alcohol es por lo
menos un miembro seleccionado entre el grupo formado por
15 glicerol, eritritol, pentaeritritol, sorbitol y manitol.

14. El procedimiento según la reivindicación 11,
caracterizado porque el alcohol es un N-hidroxiálquilami-
na.

15. El procedimiento según la reivindicación 11,
20 caracterizado además porque el reactivo alcohol es por lo
menos un N-hidroxiálquil-alquilenpoliamina conteniendo
hasta 4 átomos de carbono en los grupos alquilenos y hasta
7 grupos amino.

16. El procedimiento según la reivindicación 11,
25 caracterizado además porque el reactivo alcohol es por lo
menos un N-hidroxiálquilmonoamina.

17. Se reivindica por último como objeto sobre
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solici-
ta: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES
30 SOLUBLES EN ACEITE UTILIZABLES COMO ADITIVOS EN LUBRICAN-



1969

1 TES Y COMBUSTIBLES".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de veintiocho páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 11 de Marzo de 1.969

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

15

20

25

30