



TECNICA
S.A. DE C.
C/O
M

PATENTE DE INVENCION

376523

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

" METODO DE LUBRICACION "

Solicitante: La Compañía norteamericana: CONTINENTAL OIL
COMPANY, domiciliada en 1000 South Pine Street,
PONCA CITY, Oklahoma (U. S. A.).

Inventor: Mr. Albert Matthew Durr.

376523



Extracto de la descripción

- Esta memoria describe composiciones que tienen utilidad como lubricantes en condiciones de temperatura ambiente extremadamente baja (por ejemplo, de $-39,9$ a $-56,6^{\circ}\text{C}$), al tiempo que pueden resistir elevadas temperaturas debidas al ambiente de trabajo. En líneas generales, las composiciones lubricantes son los productos preparados mediante el desproporcionamiento de mono- $n\text{-C}_{6-18}$ -alquilbencenos, usando Cl_3Al como catalizador. En un aspecto, la composición lubricante comprende mezclas de los productos de desproporcionamiento, preparados como se describe anteriormente, y dicarboxilatos alquilénicos di-alquilsustituídos.

Descripción

Fundamento

25. La presente invención se relaciona con composiciones dotadas de propiedades que las hacen particularmente útiles como lubricantes en operaciones a temperaturas extremadamente bajas.

20. Durante muchos años se han usado varias fracciones de petróleo como lubricantes. Aunque los lubricantes derivados del petróleo han sido satisfactorios para muchos usos, existen campos de aplicación, como por ejemplo los lubricantes para motores de reacción y aceites árticos, en los que los requisitos hacen insatisfactorios o de utilidad marginal a los lubricantes convencionales derivados del petróleo. En un intento de resolución de este problema, se han creado lubricantes sintéticos (por ejemplo, diésteres) dotados de perfeccionadas propiedades, particularmente en lo que respecta a la viscosidad y punto de vertido. Sin embargo, desgraciadamente los lubricantes sintéticos de la técnica anterior han

376523



- sido relativamente costosos. Además, aunque los diésteres han sido satisfactorios como lubricantes para motores de reacción, no lo han sido como lubricantes para cajas de cigüeñal, debido a una inferior estabilidad de oxidación y a su corrosión de cojinetes de cobre-plomo como resultado de una hidrólisis parcial. Por esta razón, los diésteres no se han usado en lubricantes para cajas de cigüeñal a bajas temperaturas. Es por lo tanto evidente que sería altamente deseable crear un lubricante sintético económico dotado de muy buenas propiedades en cuanto a viscosidad, punto de vertido y punto de deflagración. Particularmente, sería deseable conseguir un lubricante que satisficase los citados requisitos y que pudiese usarse como lubricante para cajas de cigüeñal en condiciones de temperatura ambientes extremadamente bajas.
5. La presente invención se relaciona con composiciones que satisfacen estos requisitos.
10. Técnica anterior
15. Las siguientes patentes estadounidenses son interesantes.

Técnica anterior

20. La núm. 3.288.716, de Becraft y Durr, ilustra un lubricante hidrocarburo sintético dotado de muy buenas propiedades de viscosidad a bajas temperaturas, así como de excelentes puntos de vertido y deflagración. El lubricante es el producto de fondos resultante de la condensación (es decir, alquilación) de un hidrocarburo parafínico de cadena sustancialmente recta, que contiene de 8 a 18 átomos de carbono, con un hidrocarburo aromático (por ejemplo, benceno). Aunque el producto de fondos contiene una sustancial proporción de dialquilbencenos, también contiene una considerable proporción de difenilalcanos. He descubierto que el produc-
- 25.
- 30.



376523

to resultante del desproporcionamiento de mono-n-alquilbencenos posee superiores propiedades en comparación con el - producto obtenido mediante la alquilación. Esto se expondrá con mayor detalle más adelante.

5. La Patente estadounidense nº 3.173.965, de Pappas y Kant, ilustra dialquilbencenos como lubricantes. La Patente indica que los dialquilbencenos se preparan mediante (1) alquilación de benceno con un agente alquilador y (2) alquilación del resultante monoalquilbenceno con un agente alquilador.
10. Esta Patente indica además que el agente alquilador puede consistir en alfaolefinas, parafinas monohidroxiladas o parafinas monohalogenadas y, a este respecto, indica: "la alquilación", tal como aquí se usa, significa un proceso para la introducción de sustitutivos alquilo en un residuo bencénico en el que el enlace se efectúa a través del átomo de alfa-carbono del sustitutivo alquilo".
- 15.

Como se indice anteriormente, he descubierto que el desproporcionamiento produce un material superior al de la alquilación.

20. Solicitudes relacionadas

Las siguientes solicitudes copendientes tienen el mismo concesionario que la presente solicitud.

- La de número seriado 529.284, depositada el 23 de Febrero de 1966, y que es una continuación en parte de la número seriado 446.661, depositada el 8 de Abril de 1965,
25. se refiere a la preparación de di-C₈₋₁₈-n-alquilbencenos mediante el desproporcionamiento de mono-n-alquilbencenos, usando un catalizador Friedel-Crafts, preferiblemente Cl₃Al. La solicitud no indica que los dialquilbencenos sean adecuados para uso como lubricantes.
- 30.

376523



5. La número seriado 762.639, depositada el 25 de Setiembre de 1968, se refiere a un procedimiento para el desproporcionamiento de compuestos aromáticos monoalquilos a compuestos aromáticos dialquilos usando HF-BF_3 como catalizador. Los grupos alquilos contienen por lo menos 8 átomos de carbono. El uso del catalizado HF-BF_3 produce dialquilbencenos sin ningún incremento notable en los tetrahidronaftalenos. Aunque esta solicitud indica que el producto es útil como lubricante, las reivindicaciones se refieren solamente al prodedimiento de preparación del producto.

15. El número seriado 725.908, depositada el 1 de mayo de 1968, se refiere a una composición lubricante que comprende producto desproporcionado y monoalquilbencenos. Los monoalquilbencenos constituyen una parte necesaria de la composición.

20. El número seriado 716.351, depositada el 27 de Marzo de 1968, se refiere a un procedimiento para preparar ácidos sulfónicos solubles en aceites, que comprenden una mezcla de tetrahidronaftalenos trialquil-sustituídos y dialquilbencenos, cuyo procedimiento comprende (1) el contacto de una mezcla de monoalquilbencenos y tetrahidronaftalenos dialquil-sustituídos con un catalizador - Friedel-Crafts y (2) la destilación fraccional de la masa en reacción para recuperar el producto deseado como fracción de fondos.

No se hace ninguna mención en esta solicitud de que el producto de fondos tenga utilidad como lubricante.

30. La número seriado 801.190, depositada el 20 de

376523



- febrero de 1969, se refiere a una composición lubricante de hidrocarburos sintéticos, dotada de buenas propiedades de viscosidad y excelente punto de vertido, que consiste esencialmente en una mezcla de dialquilbencenos y
5. tetrahidronaftalenos alquilsustituídos, preferiblemente tetrahidronaftalenos trialquil-sustituídos. La solicitud indica que el punto de vertido de los dialquilbencenos puede descenderse incorporando en aquéllos tetrahidronaftalenos alquil-sustituídos. En su versión preferida, la
10. composición de esta solicitud contiene una proporción intencionadamente añadida de tetrahidronaftalenos alquilsustituídos.

- Esta solicitud no reconoce que el producto desproporcionado ofrezca un superior ensayo en motores, ni
15. tampoco ilustra mezclas de productos desproporcionados y diésteres.

Breve resumen de la invención.

- En un aspecto, mi invención se relaciona con un método de lubricación que emplea una composición lubricante hidrocarburo que comprende la fracción que hierve al
20. nivel de 165 a 300°C aproximadamente, a 5 mm Hg, y que tiene un peso molecular medio del orden de 350 a 460 aproximadamente, obtenida del desproporcionamiento de mono-n-alquilbencenos, conteniendo los grupos alquilos de la
25. misma de 6 a 18, y preferiblemente de 10 a 15 átomos de carbono aproximadamente, usando cloruro aluminico como catalizador.

- En otro aspecto, mi invención se relaciona con una composición lubricante que comprende mezclas de (a)
30. la fracción que hierve al nivel de 165 a 300°C aproximadam.

376523



5. mente, a 5 mm Hg, y que tiene un peso molecular medio del orden de 350 a 460 aproximadamente, obtenida del desproporcionamiento de mono-n-alquilbencenos, cuyos grupos alqu_ilos contienen de 6 a 18, y preferiblemente de 10 a 15 átomos de carbono aproximadamente, usando cloruro aluminico - como catalizador, y (b) dicarboxilatos alquilénicos dialquilsustituídos.

10. En otro aspecto, mi invención se relaciona con un método de lubricación que emplea como lubricante la composición descrita inmediatamente antes. En particular, este aspecto se relaciona con la lubricación de maquinaria, tal como motores de combustión interna, empleando las composiciones anteriormente descritas.

15. En adelante, el término "producto desproporcionado" se usará para indicar la fracción que hierve al nivel de 165 a 300°C aproximadamente, a 5 mm Hg, y que tiene un peso molecular medio del orden de 350 a 460 aproximadamente, preparada mediante desproporcionamiento de mono-n-alquilbencenos, como se describe anteriormente.

20. Descripción detallada

Preparación de producto desproporcionado

Materiales iniciales

25. Adecuados mono-n-alquilbencenos son los que contienen de 6 a 18 átomos de carbono aproximadamente en los grupos alqu_ilos. Preferiblemente, los grupos alqu_ilos de los mono-n-alquilbencenos contienen de 10 a 15 átomos de carbono aproximadamente. El término "n-alquilbencenos", tal como aquí se usa, se refiere a benceno que contiene un grupo alqu_ilo de cadena sustancialmente recta, en el que por
30. lo menos un 95% de los sustitutivos alqu_ilos están unidos



376523

12 FEB

al núcleo bencénico a través de un átomo de carbono secundario del respectivo grupo alquilo.

- Además de los mono-n-alquilbencenos puros que se adaptan a la anterior descripción, el producto desproporcionado usado en el método y en las composiciones de mi invención pueden prepararse usando mezclas de los mono-n-alquilbencenos descritos y composiciones hidrocarburos que contienen proporciones sustanciales de mezclas de los mono-n-alquilbencenos descritos.
10. Un material particularmente adecuado para su uso en la preparación del producto desproporcionado, es una composición, que contienen una proporción sustancial de mono-n-alquilbencenos de acuerdo con la anterior descripción, producida según el procedimiento de la patente estadounidense
15. nº 3.316.294. En líneas generales, esta Patente última se relaciona con un procedimiento de preparación de un alquilato detergente, cuyo procedimiento comprende las siguientes operaciones, expuestas a grandes rasgos: (a) la separación de una fracción de hidrocarburos C_{8-18} sustancialmente
20. de cadena recta, de un destilado de petróleo prácticamente libre de olefinas y que contiene a los referidos hidrocarburos de cadena recta junto con hidrocarburos de cadena no recta, (b) la cloración de la citada fracción en una medida tal que entre el 10 y el 35% molar aproximadamente de
25. los hidrocarburos de cadena recta presentes sean sustancialmente sólo mono-clorados, (c) la alquilación de un compuesto aromático, por ejemplo benceno, con el producto de cloración de la operación (b), en presencia de un catalizador de alquilación, y (d) la recuperación, a partir de la masa
30. de reacción, mediante destilación, de una fracción consis-

376523



12

tente esencialmente en mono-n-alkilbencenos.

Aunque la patente estadounidense nº 3.316.294 se relaciona con un procedimiento que puede usar hidrocarburos C₈ a C₁₈, la presente invención usa hidrocarburos

- 5. ros que pueden contener de 6 a 18 átomos de carbono aproximadamente. Los hidrocarburos C₆-C₁₈ pueden obtenerse mediante una modificación del procedimiento descrito como operación (a) de la patente estadounidense nº 3.316.294, Además, resultarán evidentes para los expertos en la materia otros medios de obtención de una fracción hidrocarburo C₆₋₁₈. Cuando se desee usar un alkilbeneno que contenga de 10 a 15 átomos de carbono en el grupo alkilo, esta selección puede efectuarse en el material de alimentación inicial o mediante fraccionamiento del producto alkilbeneno.
- 10.
- 15.

Los n-alkilbencenos del tipo descrito anteriormente, son obtenidos bajo las marcas comerciales "Nalkylene" 500 y "Nalkylene" 600 de la Continental Oil Company. Estos materiales presentan las siguientes propiedades típicas:

"Nalkylene" 500		
<u>Ensayo</u>	<u>Valor Típico</u>	<u>Método de ensayo</u>
Nivel de ebullición (°C)	279,5 - 312,7	ASTM. D-447
Número de bromo	0,05 máx.	ASTM. D-1158
25. Peso molecular medio	231 - 241	Espectrometría de masa
Color, Saybolt	+25	
Gravedad específica (20/20)	0,85 - 0,87	ASTM D-287
Viscosidad (segundos Saybolt)	40-45 a 37,7°C	ASTM 88-44

376523, 2 FEB



"Nalkylene" 600

	<u>Ensayo</u>	<u>Valor típico</u>	<u>Método de ensayo</u>
	Nivel de ebullición (°C)		ASTM D-477
	5%	304,4-309,9	
5.	95%	315,5-323,8	
	Número de bromo	0,05 máx.	P. M. nº 21
	Peso molecular medio	255-264	Espectrometría de masa
	Color, Saybolt	25 mín.	P. M. nº 20
	Gravedad específica	0,85-0,87	ASTM D-287
10.	Viscosidad (segundos Saybolt)	40-46 a 37,7°C	ASTM 88-44

Condiciones del procedimiento para la reacción de desproporcionamiento,

15. Esta reacción se efectúa usando cloruro aluminico como catalizador. La proporción de catalizador usada puede variar entre el 0,1 y el 10% en peso, aproximadamente, basado en el material inicial mono-n-alquilbencénico. Preferentemente, la proporción de catalizador será del 0,5 al 5% en peso aproximadamente.

20. En algunos casos, es deseable usar un promotor de donadores de protones con el catalizador de cloruro aluminico. Adecuados promotores incluyen cualquier material que, al añadirse al catalizador, proporcione un protón. Preferidos promotores son el cloruro de hidrógeno y el agua. La proporción de promotor es típicamente del 4% en peso aproximadamente, basado en el peso del catalizador empleado. Debe destacarse que cualquier experto en la materia puede determinar fácilmente la necesidad de usar un promotor y la proporción del mismo, si se usa.

El proceso de desproporcionamiento se realiza ade-

376523



cuadamente a una temperatura de 20 a 130°C aproximadamente. Como las máximas producciones de di-n-alkilbencenos se obtienen a temperaturas comprendidas entre 65 y 120°C aproximadamente, estas temperaturas son las preferidas. La más preferida es la de 100°C aproximadamente. Cuando se usa esta temperatura, la proporción de catalizador será preferiblemente del 0,75 al 2% en peso aproximadamente.

Después de la reacción, la masa de la misma se destila para separar el benceno, parafinas y mono-n-alkilbencenos sin reaccionar. El producto deseado es el material desproporcionado que destila al nivel de 165 a 300°C aproximadamente, a 5 mm Hg. Este material tiene un peso molecular medio del orden de 350 a 460 aproximadamente. Al realizar la destilación, el punto de la fracción inferior será más adecuadamente de 185°C a 5 mm Hg y preferiblemente, el punto de la fracción inferior será de 197°C, a 5 mm Hg.

En algunos casos, la deseada fracción se obtiene destilando del producto desproporcionado una fracción o material superior seleccionado, que ascienda hasta el 10 al 90% aproximadamente del material desproporcionado.

Aunque hemos descrito detalladamente las condiciones del procedimiento para la reacción de desproporcionamiento, este procedimiento no forma parte de nuestra invención. Como se indica anteriormente, tal procedimiento se describe y reivindica en la solicitud número seriado 529.284.

Propiedades del producto desproporcionado

Usando un material tal como "Nalkylene" 500 y operando dentro de las condiciones del procedimiento anteriormente descritas, el producto desproporcionado (punto de fracción de 165°C, a 5 mm Hg) tiene las siguientes propiedades físicas:

376523



	<u>Adecuado</u>	<u>Preferido</u>
Viscosidad,		
-39,9°C., cs.	5.000-10.000	6.000-9.000
37,7°C., cs.	20,3-30,0	22,7-25,0
98,8°C., cs.	4,0-4,8	4,1-4,5
Indice de viscosidad	80-100	84-93
Punto de vertido, °C	-48 a-67,7	-53,8 a-62,2
5. Peso molecular	350 a 400	375 a 385

Análogamente, usando un material tal como "Nalkylene" 600 y operando dentro de las condiciones del procedimiento anteriormente descritas, el producto desproporcionado (punto de fracción de 197°C, a 5 mm Hg) tiene las siguientes propiedades físicas:

10.

	<u>Adecuado</u>	<u>Preferido</u>
Viscosidad		
-39,9°C., cs.	7.600-17.600	9.000-13.000
37,7°C., cs.	24,5-37,0	28,0-33,0
98,8°C., cs.	4,4-6,1	5,0-5,8
Indice de viscosidad	105-126	108-115
Punto de vertido, °C	-39,9 a-62,2	-51,1 a-59,7
15. Peso molecular	375 a 475	400 a 460

Descripción de las deseadas propiedades físicas

Como se indica anteriormente, las composiciones lubricantes de mi invención son particularmente útiles en operaciones a temperaturas ambientes extremadamente bajas (por ejemplo, de -39,9 a -56,6°C). Debido a sus propiedades físicas, pueden usarse como aceite básico para formular lubricantes para cajas de cigüeñal, lubricantes de transmisión automática, flúidos hidráulicos, flúidos circulantes y una variedad de otros lubricantes para servicio a bajas temperaturas. A los lubricantes para uso en servicios a temperaturas extremadamente bajas, se hace comúnmente referencia por "aceites árticos".

20.

25.

Además de ser útiles como lubricantes o flúidos

376523



funcionales para bajas temperaturas, las composiciones lubricantes de mi invención, y particularmente el producto desproporcionado por sí mismo, son útiles como lubricantes resistentes a las radiaciones. Sorprendentemente, el producto desproporcionado, aun cuando sea un hidrocarburo, tiene más estabilidad a la radiación que los aceites lubricantes minerales convencionales.

Para ilustrar en general las deseadas propiedades físicas de los aceites árticos, se enumeran seguidamente los requisitos de un grado de aceite lubricante, adecuado para lubricación de la caja de cigüeñal en motores de combustión interna bajo condiciones de temperaturas inferiores a 0, como se indica en la especificación militar MIL-L-10295A.

Especificaciones MIL-L-10295A

15. <u>Propiedad física</u>	<u>Límites de los requisitos</u>	
	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>
Viscosidad, cinemática, cs.		
a 98,8°C	5,75	-
a -39,9°C	-	8.500
Punto de vertido, °C	-	-53,8
Punto de deflagración, COC, °C	143,3	-

Aunque todos los productos desproporcionados de la reacción de reajuste intermolecular, como se describe anteriormente, no satisfacen todos los requisitos indicados en la especificación militar anteriormente descrita, es evidente que las propiedades de los productos se aproximan a las de la especificación. En vista de esto, los productos desproporcionados tienen por sí mismos utilidad como lubricantes árticos.

Aunque las composiciones lubricantes de mi invención son eficaces como tales lubricantes, es costumbre en esta técnica incorporar en el lubricante varios aditivos, tales como dispersantes, inhibidores de oxidación, inhibidores

376523



12

de corrosión, agentes anti-espumantes y perfeccionadores del índice de viscosidad. Por esta razón, el término "composición lubricante", tal como aquí se usa, significa una composición lubricante básica y no una composición lubricante compuesta.

5. Composición química de los productos desproporcionados

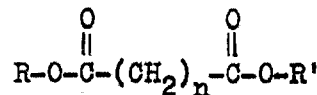
Típicamente, los productos desproporcionados presentan la siguiente composición química, indicada por análisis espectrométrico de masa:

	<u>Componente</u>	<u>% en Peso</u>
10.	Dialquibencenos	64 - 85
	Tetralinas e indanos alquilsustituídos	8 - 25
	Indenos, menos de	4
	Difenilalcanos, menos de	5
	Naftalenos y naftalenos alquil-sustituídos, menos de	2

15. Mezclas de productos desproporcionados y diésteres

He descubierto que las mezclas del producto desproporcionado y dicarboxilatos alquilénicos dialquil-sustituídos (conocidos simplemente por diésteres) poseen propiedades que satisfacen las especificaciones militares anteriormente enumeradas. Además, y lo que es más importante, estas mezclas, cuando se componen con aditivos convencionales, proporcionan una composición lubricante acabada que produce un rendimiento - excepcionalmente bueno en los motores.

25. Los dicarboxilatos alquilénicos di-alquilsustituídos particularmente adecuados (diésteres) se representan por la fórmula:



en la que R y R' son grupos alquílicos de cadenas rectas o

376523



ramificadas, que contienen de 8 a 13 átomos de carbono, y son análogos o diferentes, y n es un número entero de 4 a 8.

- Ejemplos de dicarboxilatos alquilénicos di-alquil-sustituídos particularmente adecuados, incluyen a los siguientes: adipato di(isooctílico), adipato di(isodecílico), adipato di(tridecílico), azelato di(isooctílico), azelato di(2-etilhexílico), azelato di(tridecílico), sebacato di(2-etilhexílico), sebacato di(isooctílico), sebacato di(isodecílico) y sebacato di(tridecílico).

Las propiedades físicas de dos diésteres comercialmente obtenibles se muestran a continuación:

	Azelato diisooctílico (EMOLEIN 2957)■	Di-2-etil- hexílico azelato (EMOLEIN 2958) ■
15.		
	Viscosidad, cs	
	98,8°C	3,47
	37,7°C	13,71
	-39,9°C	1420
	Indice de viscosidad	1504
	Punto de vertido, °C	-64,9°C
	Punto de deflagración, °C	240,5
20.	Pérdida por evaporación (6,5 horas a 204,4°C)	20,4
	■ Obtenible en Emery Industries, Inc.	2,98 10,93 1154 145 -70,5 226,6 33,2

Ejemplos de adecuadas mezclas de producto despresionado y diéster incluyen a los siguientes:

376523



	<u>Producto desproporcionado derivado de</u>	<u>Diéster</u>
	Mezcla de n-alquilbencenos de un peso molecular de 231-241	Adipato di(isooctílico)
	"	Adipato di(isodecílico)
	"	Adiptato di(tridecílico)
5.	"	Azelato di(isoactílico)
	"	Azelato di(tridecílico)
	"	Azelato di(2-etilhexílico)
	"	Sebacato di(2-etilhexílico)
	"	Sebacato di(isooctílico)
10.	"	Sebacato di(isodecílico)
	"	Sebacato di(tridecílico)
	Mezcla de n-alquilbencenos de un peso molecular de 255-264	Adipato di(isooctílico)
	"	Adipato di(isodecílico)
	"	Adipato di(tridecílico)
15.	"	Azelato di(isoactílico)
	"	Azelato di(tridecílico)
	"	Azelato di(2-etilhexílico)
	"	Sebacato di(2-etilhexílico)
	"	Sebacato di(isooctílico)
20.	"	Sebacato di(isodecílico)
	n-dodecilbenceno	Adipato di(isooctílico)
	"	Adipato di(isodecílico)
	"	Adipato di(tridecílico)
	"	Azelato di(isoactílico)
25.	"	Azelato di(tridecílico)
	"	Azelato di(2-etilhexílico)
	"	Sebacato di(2-etilhexílico)

376523



<u>Producto desproporcionado derivado de</u>	<u>Diéster</u>
n-dodecilbenceno	Sebacato di(isooctílico)
"	Sebacato di(isodecílico)
"	Sebacato di(tridecílico)
5. n-tridecilbenceno	Adipato di(isooctílico)
"	Adipato di(isodecílico)
"	Adipato di(tridecílico)
"	Azelato di(isoactílico)
"	Azelato di(tridecílico)
10. "	Azelato di(2-etilhexílico)
"	Sebacato di(2-etilhexílico)
"	Sebacato di(isooctílico)
"	Sebacato di(isodecílico)
"	Sebacato di(tridecílico)
15. "Nalkylene" 500	Adipato di(isooctílico)
"	Adipato di(isodecílico)
"	Adipato di(tridecílico)
"	Azelato di(isoactílico)
"	Azelato di(tridecílico)
20. "	Azelato di(2-etilhexílico)
"	Sebacato di(2-etilhexílico)
"	Sebacato di(isooctílico)
"	Sebacato di(isodecílico)
"	Sebacato di(tridecílico)
25. "Nalkylene" 600	Adipato di(isooctílico)
"	Adipato di(isodecílico)
"	Adipato di(tridecílico)
"	Azelato di(isoactílico)
"	Azelato di(tridecílico)

376523

12 FEB



Producto desproporcionado derivado de	Diéster
"Nalkylena" 600	Azelato di(2-etilhexílico)
"	Sebacato di(2-etilhexílico)
"	Sebacato di(isooctílico)
5. "	Sebacato di(isodecílico)
"	Sebacato di(tridecílico)

Las mezclas de producto desproporcionado y diéster pueden contener adecuadamente hasta un 50% en peso aproximadamente de diéster. Más adecuadamente, las mezclas contienen no más del 25% en peso aproximadamente de diéster y preferiblemente contendrán del 10 al 20% en peso del mismo.

A continuación se muestran propiedades físicas de dos mezclas de producto desproporcionado y diéster. El producto desproporcionado se preparó mediante desproporcionamiento de "Nalkylene" 600, usando como catalizador Cl_3Al . El resultante material desproporcionado se destiló retirando un 74,9% por arriba. El producto desproporcionado usado en la mezcla era el producto superior.

	Mezcla A (% en peso)	Mezcla B (% en peso)
20. Producto desproporcionado	87	88
Azelato diisooctílico	13	--
Azelato di-2-etilhexílico	--	12
<u>Propiedades</u>		
Viscosidad, cs.		
-39,9°C	5954	5966
37,7°C	24,98	24,56
98,8°C	4,72	4,70
25. Índice de viscosidad	122	124
Punto de vertido, °C	-59,4	-56,0
Punto de deflagración, °C	243,3	243,3
Pérdida por evaporación, % (6,5 horas a 204,4°C)	9,6	10,0

376523



- Además de con los diésteres, el producto desproporcionado puede mezclarse con una variedad de otros materiales de tipo éster. Ejemplos de estos materiales incluyen ésteres dioles y polioles de ácidos monobásicos, ésteres complejos de alcoholes monohídricos, ácidos dibásicos y polioles y ésteres complejos de ácidos monobásicos, polioles y ácidos dibásicos.
- 5.

- Para describir la naturaleza de la presente invención con mayor claridad aún, se ofrecerán los siguientes ejemplos ilustrativos. Se entenderá que la invención no se limita a las condiciones o detalles específicos expuestos en dichos ejemplos, salvo cuando tales limitaciones sean especificadas en las adjuntas reivindicaciones.
- 10.

Ejemplo 1

15. Este ejemplo muestra la preparación de una carga de planta del producto desproporcionado.

- El recipiente de reacción era un reactor de caldera agitada de 11.340 litros, dotada de medios de calentamiento, de adición controlada de líquidos y sólidos y de introducción de materiales gaseosos. Se introdujeron continuamente "Nalkylene" 600 y Cl_3Al en el recipiente de reacción a razón de $68 \pm 4,5$ y $3,62 \pm 1,81$ Kg. por minuto, respectivamente. Se introdujo también gas cloruro de hidrógeno - en el reactor a razón de $113,2 \pm 28,3$ litros por minuto. El nivel de la masa de reacción en el reactor se mantuvo para dar un tiempo de permanencia de $1,75 \pm 0,25$ horas. Al retirarse continuamente producto crudo del reactor, la supervisión mediante análisis cromatográfico gas-líquido indicó que contenía un 5% en peso de benceno, un 15% en peso de parafinas, un 55% en peso de monoalquilbencenos sin re-
- 20.
- 25.
- 30.

376523



accionar y un 25% en peso de dialquiltencenos. Se dejó asentar el producto crudo y se separó el lodo de Cl_3Al . El restante producto crudo se puso luego en contacto con dos volúmenes de solución cáustica al 15±10% en peso. Después de ésto, el producto crudo se puso en contacto con 4±1 volúmenes de agua para separar el cáustico residual. Seguidamente se destiló el producto crudo neutralizado, recuperándose las siguientes fracciones:

	Benceno	21,1 - 107°C a 750 mm Hg
10.	Parafinas	107 - 143°C a 10 mm Hg
	Monoalquiltenceno	143 - 165,5°C a 12 mm Hg
	Producto de desproporcionamiento más de 165,5°C a 12 mm Hg.	

El producto del desproporcionamiento se sometió a ulterior fraccionamiento para separar un 85±10% en peso de producto superior, que hervía entre 232,2 y 454,4°C, a 760 mm Hg. El residuo se apartó. El producto superior era el producto desproporcionado deseado (se produjeron 74.380 Kgs. El producto desproporcionado presentaba las siguientes propiedades físicas:

20.	Viscosidad, cs	
	-39,9°C	9196
	37,7°C	29,06
	98,8°C	5,02
	Punto de vertido, °C	-59,4
	Punto de deflagración, COC, °C	231
	Punto de inflamación, COC, °C	259

25. Presentó el siguiente análisis químico: w

376523, 2



<u>Componente</u>	<u>% en Peso</u>
Dialquilbencenos	74,3
Tetralinas alquiladas	19,1
Difenilalcanos	2,0
5. Indenos	2,5
Varios	2,1

■ Mediante espectrometría de masa.

Ejemplo 2

10. Este ejemplo ilustra el ensayo en motor de un lubricante compuesto, empleando sólo el producto desproporcionado del ejemplo 1, como aceite básico. El lubricante compuesto tenía la siguiente composición (expresada en porcentaje en peso):

	92,16	Producto desproporcionado
15.	2,50	Monsanto 5070B (1)
	2,00	"Hybase" C-300 (2)
	0,84	Lubrizol 1395 (3)
	2,50	Acryloid 966 (4)

20. (1) Dispersante para bajas temperaturas, del tipo de succinimida polímera.
- (2) Sulfonato cálcico altamente básico, que tiene un número básico de 300 aproximadamente (detergente-dispersante), obtenible en la Bryton Chemical Company, subsidiaria de Continental Oil Company.
25. (3) Ditionofosfato de zinc, derivado de alcoholes, agente inhibidor y antidesgaste.
- (4) Combinación de depresor de índice de viscosidad - punto de vertido, consistente en un concentrado de copolímeros metacrilatos en aceite neutro refinado con disolvente,
30. obtenible en Pohm and Hass Co.

376523

12F



El lubricante compuesto tenía una viscosidad de 6,5 cs., a 98,8°C.

5. El lubricante anteriormente descrito se ensayó en un motor diesel de 6 cilindros tipo V de producción comercial (Detroit Diesel 6V71). En el ensayo se usaron condiciones de operación designadas. Normalmente, el ensayo se prolonga durante 267 horas.

10. Como base de comparación, se usó un aceite para motor, de grado SAE 30 de elevada calidad, con una viscosidad de 12,14 cs. aproximadamente, a 98,8°C. Debe destacarse que los fabricantes de este motor recomiendan el uso de aceites de grado SAE 30 de salidad MIL-L-2104B. No se recomienda el uso de aceites de peso más ligero o multigrado. Se ha experimentado que los aceites que muestran una
15. viscosidad notablemente inferior a 9,6 cs. (como por ejemplo, 7,25 cs. o inferior) no han lubricado este tipo de motor durante un tiempo de hasta 50 horas en servicios duros.

20. El aceite para motores de grado SAE 30 proporcionó un satisfactorio desgaste de los pistones y segmentos y una modesta distorsión y pulimento de los forros de los cilindros, junto a las aberturas de expulsión. El lubricante compuesto anteriormente descrito que contenía producto desproporcionado produjo unos resultados de ensayo similares. El ensayo se interrumpió a las 140 horas, para desmontar
25. por completo y examinar el motor, porque se consideró que no era posible realizar un ensayo completo sobre un aceite de esta ligerísima viscosidad. Como se indica anteriormente, los resultados del ensayo fueron inesperadamente buenos y por lo menos equivalentes al SAE 30.



12

376523

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra en ensayo en motores de un lubricante compuesto que emplea como aceite básico una mezcla del producto desproporcionado del ejemplo 1 y un diés-
 5. ter. El lubricante compuesto presentaba la siguiente composición (expresada en porcentaje en peso):

	76,16	Producto desproporcionado
	16,00	Azelato di(2-etilhexílico)x
	2,50	Monsanto 5070B
10.	2,00	"Hybase" C-300
	0,84	Lubrizol 1395
	2,50	Acryloid 966

x Emolein 2958.

El lubricante compuesto presentaba las siguientes
 15. propiedades físicas:

Viscosidad, cs	
-39,9°C	8400
37,7°C	37,91
98,8°C	7,00
Indice de viscosidad	160
Punto de vertido, °C	-53,8
Punto de deflagración, COC, °C	226,6

20. Este lubricante compuesto se probó durante 267 horas en el motor. La inspección de éste no reveló ningún chamuscado de los pistones o forros de los cilindros, lo cual representó un resultado notable.

Ejemplo 4

25. Este ejemplo ilustra la preparación de un producto desproporcionado en el laboratorio, usando condiciones diferentes a las del Ejemplo 1.

El mono-n-alkilbenceno era "Nalkylene" 600. Se

376523



5. prepararon dos cargas. Ambas se realizaron a 75°C. La carga "A" usó un 1% en peso de Cl₃Al y un tiempo de reacción de 1 hora. La carga "B" usó un 2% en peso de Cl₃Al y un tiempo de reacción de 1,5 horas. Se usó en ambas cargas ClH como promotor. La obtención de fondos en la carga "A" fue de 558 gramos y en la carga "B" de 685 gramos. Un compuesto del producto de fondos presentaba las siguientes propiedades físicas:

	Viscosidad, cs.	
	-39,9°C	8.500
	37,7°C	29,45
	98,8°C	5,20
10.	Indice de viscosidad	117
	Punto de vertido, °C	-53,8

Ejemplo 5

15. Este ejemplo proporciona una comparación entre el producto de fondos obtenido por el desproporcionamiento y el producto de fondos obtenido mediante alquilación de monoalquilbencenos, como se indica en la patente estadounidense nº 3.173.965, El ejemplo de esta patente, que se usó como base de comparación, era el D/D' de las columnas 5 y 6. Este ejemplo D/D' usa olefinas C-12 puras como agente de alquilación y una temperatura de reacción de (13-15°C).

20. Primeramente se preparó el monododecilbenceno mediante alquilación de benceno con 1-dodeceno, usando la misma relación de cargas que se muestra en el ejemplo D/D' en la tabla 1-1 (columnas 3-4) y esencialmente el mismo procedimiento mostrado en el Ejemplo 1 (columnas 3-4).

25. Luego se usó el resultante monododecilbenceno para la reacción de desproporcionamiento y para la preparación de dodecilbenceno mediante alquilación. Se usó el procedimiento usado en el Ejemplo D/D' para la reacción de alquilación, mientras que se usó el preferido procedimiento aquí

30.

376523



descrito para la reacción de desproporcionamiento. La siguiente tabla indica las proporciones, condiciones de reacción, obtenciones y propiedades físicas de los productos, en los dos procedimientos.

	<u>Alquilación</u>	<u>Desproporcionamiento</u>
5.		
Dodecylbenceno, g.	440,0	300
1-dodeceno, g.	152,0	-
Cl ₃ Al, g.	12,0	3,0
ClH insuflado, minutos	10	10
10.	Temperatura de reacción, °C. 13-15°C	100 ± 1°C.
	Tiempo de reacción (después de la adición del Cl ₃ Al), minutos.	75 60
	Tiempo de asentamiento del lodo, minutos.	60 60
	Lodo, g.	36,9 11,9
	Alquilato, g.	569,1 291,8
15.	Alquilato destilado.	
	Benceno (trampa)	10,5 31,6
	Parafina (fracción nº 1, IBP-155°C, 5 mm Hg)	53,0 40,3
	Monoalquilbenceno (fracción nº 2, 155°C - 220°C, a 5 mm Hg)	158,8 130,4
	Fondos (dialquilbencenos), por encima de 220°C, a 5 mm Hg	341,3 86,7
20.	Fondos tratados con arcilla Filtrol.	
	Viscosidad, cs.	
	-39,9°C	5.455 6.560
	37,7°C	25,01 25,10
	98,8°C	4,68 4,56
25.	Indice de viscosidad	118 106
	Punto de vertido, °C	-51,1 -62,2

376523



x La Patente nº 3.173.965 muestra que este producto tiene un punto de vertido -37,2°C.

La siguiente tabla indica la composición química, determinada mediante espectrometría de masa, de los productos de los dos procedimientos:

5.

	<u>% en volumen*</u>	
	<u>Alquilación</u>	<u>desproporcionamiento</u>
Dialquilbencenos	99,4	82,5
Tetrahidronaftalenos alquil-sustituídos	nada	15,8
10. Indenos	-	0,6
Naftalenos	0,2	0,9
Difenilalcanos	0,4	0,2

* Como las gravedades específicas de los diversos productos son muy similares, hay poca diferencia cuando se expresa como porcentaje en peso.

15.

El examen de los datos mostrados anteriormente indica que el producto desproporcionado tiene un punto inferior (-62,2°C) al de vertido del producto alquilado - - (-51,1°C). Presumiblemente, esto se debe a la presencia de

20. los tetrahidronaftalenos, que son inherentes al método de desproporcionamiento.

Posiblemente, los superiores ensayos en motor - se deben a la presencia de los tetrahidronaftalenos en la composición. Esto no se sabe actualmente.

25. Aunque se han descrito versiones particulares de la invención, se comprenderá por supuesto que aquélla no se limita a las mismas, puesto que pueden efectuarse muchas modificaciones; por consiguiente, se pretende abarcar mediante las adjuntas reivindicaciones todas estas modificaciones que entren en el verdadero espíritu y ámbito de la

30.

376523 12



invención.

N O T A

La Patente de Invención, que se solicita por veinte años, para España, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: "METODO DE LUBRICACION", con Prioridad de la solicitud de Patente U. S. A. Serial nº 825.996, de fecha 19 de Mayo de 1969, según las características esenciales de las siguientes:

R E I V I N D I C A C I O N E S

10. 1ª.- Método de lubricación, caracterizado porque emplea un material lubricante que comprende el producto desproporcionado preparado mediante el procedimiento de (a) desproporcionar mono-n-alkilbencenos, cuyos grupos alquilo - contienen de 6 a 18 átomos de carbono aproximadamente, usando del 0,1 al 10% en peso aproximadamente de cloruro aluminico y una temperatura del orden de 20 a 130°C aproximadamente, y (b) recuperar de la masa de reacción de la operación (a) una fracción que destile al nivel de 165 a 300°C aproximadamente, a 5 mm Hg, y que tenga un peso molecular medio del orden de 350 a 460 aproximadamente.
15. 2ª.- Método de lubricación, según la reivindicación 1ª, en el que la proporción de cloruro aluminico es del 0,5 al 5% en peso aproximadamente y la temperatura es del orden de 65 a 120°C aproximadamente.
20. 3ª.- Método de lubricación, según la reivindicación 2ª, en el que los mono-n-alkilbencenos tienen grupos alquilo que contienen de 10 a 15 átomos de carbono aproximadamente.
25. 4ª.- Método de lubricación, según la reivindicación 3ª, en el que los mono-n-alkilbencenos tienen un pe-
- 30.

376523

12 FEB



so molecular medio del orden de 231 a 241 aproximadamente.

5ª.- Método de lubricación, según la reivindicación 3ª, en el que los mono-n-alquilbencenos tienen un peso molecular medio del orden de 255 a 264 aproximadamente.

5. 6ª.- Método de lubricación, según la reivindicación 4ª, en el que el producto desproporcionado destila por encima de 197°C aproximadamente, a 5 mm Hg.

7ª.- Método de lubricación, según la reivindicación 6ª, en el que el producto desproporcionado tiene las siguientes propiedades:

10. Viscosidad, cs.	
-39,9°C., aproximadamente	6.000 - 9.000
37,7°C., aproximadamente	22,7 - 25,0
98,8°C., aproximadamente	4,1 - 4,5
15. Índice de viscosidad, aproximadamente	84 - 93
Punto de vertido, °C., aproximadamente	-53,8 a -62,2
Peso molecular, aproximadamente	375 a 385

8ª.- Método de lubricación, según la reivindicación 5ª, en el que el producto desproporcionado destila por encima de 197°C aproximadamente, a 5 mm Hg.

9ª.- Método de lubricación, según la reivindicación 8ª, en el que el producto desproporcionado tiene las siguientes propiedades:

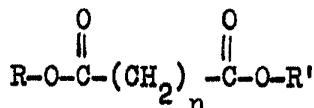
25. Viscosidad, cs.	
-39,9°C aproximadamente	9.000 - 13.000
37,7°C aproximadamente	28,0 - 33,0
98,8°C aproximadamente	5,0 - 5,8
Índice de viscosidad, aproximadamente	108 - 115
Punto de vertido, °C., aproximadamente	-51,1 a -59,4

376523



Peso molecular, aproximadamente 400 - 460

- 10^a.- Método de lubricación, según reivindicaciones anteriores y cuya composición lubricante básica empleada consiste esencialmente en (1) el producto desproporcionado preparado mediante el procedimiento de (a) desproporcionar mono-n-alquilbencenos, cuyos grupos alquilo contienen de 6 a 18 átomos de carbono aproximadamente, usar del 0,1 al 10% en peso aproximadamente de cloruro aluminico y una temperatura del orden de -6,6 a 54,4°C aproximadamente
5. y (b) recuperar de la masa de reacción de la operación (a) una fracción que destile al nivel de 165 a 300°C aproximadamente, a 5 mm Hg. y que tenga un peso molecular medio del orden de 350 a 460 aproximadamente, y (2) no más del 50% en peso aproximadamente de dicarboxilatos alquilénicos
10. di-alquilsustituídos, representados por la fórmula:
- 15.



en la que R y R' son grupos alquilo rectos o ramificados, que contienen de 8 a 13 átomos de carbono, y son análogos o diferentes, y n es un número entero de 4 a 8.

20. 11^a.- Método de lubricación, según la reivindicación 10^a, en la que, en el procedimiento de preparación del producto desproporcionado, la proporción de cloruro aluminico es del 0,5 al 5% en peso aproximadamente y la temperatura es del orden de 65 a 120°C aproximadamente.

25. 12^a.- Método de lubricación, según la reivindicación 11^a, en la que el producto desproporcionado destila por encima de unos 197°C a 5 mm Hg, y presenta las siguientes propiedades:



376523, 2



Viscosidad, cs.

-39,9°C., aproximadamente	6.000 - 9.000
37,7°C., aproximadamente	22,7 - 25,0
98,8°C., aproximadamente	4,1 - 4,5

- 5. Indice de viscosidad, aproximadamente 84 - 93
- Punto de vertido, °C. aproximadamente -53,8 a -62,2
- Peso molecular, aproximadamente 375 a 385

13^a.- Método de lubricación, según la reivindicación 12^a, en la que el dicarboxilato alquilénico di-alquil-sustituído es azelato diisooctílico.

10.

14^a.- Método de lubricación, según la reivindicación 12^a, en la que el dicarboxilato alquilénico di-alquil-sustituído es azelato di-2-etilhexílico.

15.

15^a.- Método de lubricación, según la reivindicación 11^a, en la que el producto desproporcionado se prepara usando mono-n-alquilbencenos que tienen grupos alquilo que contienen de 10 a 15 átomos de carbono aproximadamente.

20.

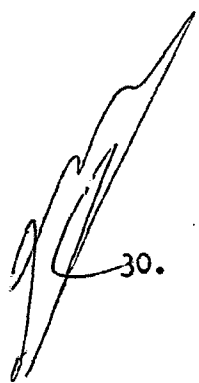
16^a.- Método de lubricación, según la reivindicación 15^a, en la que los mono-n-alquilbencenos tienen un peso molecular medio del orden de 255 a 264 aproximadamente.

17^a.- Método de lubricación, según la reivindicación 16^a, en la que el producto desproporcionado destila por encima de unos 197°C. a 5 mm Hg, y presenta las siguientes propiedades:

25. Viscosidad, cs.

-39,9°C., aproximadamente	9.000 - 13.000
37,7°C., aproximadamente	28,0 - 33,0
98,8°C., aproximadamente	5,0 - 5,8

Indice de viscosidad, aproximadamente 108 - 115



30.

Punto de vertido, °C. aproximadamente -51,1 a -59,4

Peso molecular, aproximadamente 400 - 460

376523

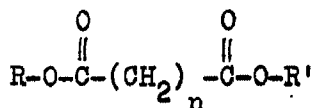


18ª.- Método de lubricación, según la reivindicación 17ª, en la que el dicarboxilato alquilénico, di-alquilsustituído es azelato diisooctílico.

5. 19ª.- Método de lubricación, según la reivindicación 17ª, en la que el dicarboxilato alquilénico di-alquilsustituído es azelato di-2-etilhexílico.

20ª.- Método de lubricación, según la reivindicación 19ª, en la que la proporción de azelato di-2-etilhexílico es del 10 al 20% en peso aproximadamente.

10. 21ª.- Método de lubricación, según reivindicaciones anteriores, que emplea una composición lubricante básica consistente esencialmente en: (1) el producto desproporcionado preparado mediante el procedimiento de (a) desproporcionar mono-n-alquibencenos, cuyos grupos alquilos contienen de 6 a 18 átomos de carbono aproximadamente, usar del 0,1 al 10% en peso aproximadamente de cloruro aluminico y una temperatura del orden de 20 a 130°C aproximadamente, y (b) recuperar de la masa de reacción de la operación (a) una fracción que destile al nivel de 165 a 300°C aproximadamente, a 5 mm Hg, y que tenga un peso molecular medio del orden de 350 a 460 aproximadamente, y (2) no más del 50% en peso aproximadamente de dicarboxilatos alquilénicos di-alquilsustituídos, representados por la fórmula



en la que R y R' son grupos alquilos rectos o ramificados, que contienen de 8 a 13 átomos de carbono, y son análogos o diferentes, y n es un número entero de 4 a 8.

22ª.- Método de lubricación, según la reivindicación

25.

376523

12 FEB



ción 21ª, en el que el producto desproporcionado destila por encima de unos 197°C, a 5 mm Hg, y presenta las siguientes propiedades:

Viscosidad, cs.

5.	-39,9°C., aproximadamente	6.000 - 9.000
	37,7°C., aproximadamente	22,7 - 25,0
	98,8°C., aproximadamente	4,1 - 4,5
	Indice de viscosidad, aproximadamente	84 - 93
	Punto de vertido, °C., aproximadamente	-53,8 a -62,2
10.	Peso molecular, aproximadamente.	375 - 385

23ª.- Método de lubricación, según la reivindicación 22ª, en el que el dicarboxilato alquilénico dialquilsustituído es azelato di-isooctílico.

24ª.- Método de lubricación, según la reivindicación 22ª, en el que el dicarboxilato alquilénico dialquilsustituído es azelato di-2-etilhexílico.

25ª.- Método de lubricación, según la reivindicación 24ª, en el que la proporción de azelato di-2-etilhexílico es del 10 al 20% en peso aproximadamente.

20. 26ª.- METODO DE LUBRICACION.

Según queda sustancialmente descrito en la pre-

.../...

376523

12F



sente memoria, que consta de treinta y tres hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12 de Febrero de 1970

CONTINENTAL OIL COMPANY
P. P.

FRANCISCO GARCIA CABREZZO
P. P.

Firmado: M.^a Dolores Jorquera