

377937

Nº 377.937



SECCION TECNICA
CLASIFICACION
CLASE 1010
SUBCLASE M

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: THE LUBRIZOL CORPORATION

RESIDENCIA: 29400 Lakeland Blvd., Box 3057 Euclid
Station, CLEVELAND, Ohio 44117, USA.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTO DE
COMPLEJOS METALICOS BASICOS"

Prioridad: Patentes estadounidenses nº 811.204 del 27.3.69, y
8701 " 4.2.70.

377937



1 Este invento se refiere a nuevas composiciones de
materia, a procedimientos para la preparación de las mis-
mas y a composiciones lubricantes que las contienen. Espe-
cialmente, se refiere al tratamiento de complejos de sul-
5 fonatos metálicos básicos, complejos de sulfonato-carboxi-
lato y complejos de carboxilatos con ácidos carboxílicos
de elevado peso molecular o derivados de los mismos y a los
productos resultantes de dicho tratamiento. Se refiere tam-
bién a la reducción de la tendencia a formar espuma de las
10 composiciones lubricantes que contienen estos complejos me-
tálicos básicos.

Los complejos metálicos básicos son conocidos en la
técnica. Son útiles como aditivos de lubricantes, secati-
vos de pintura, estabilizantes de plásticos, emulsionantes,
15 preventivos del orín y similares. Son especialmente valio-
sos debido a sus propiedades detergentes o dispersantes y
a su capacidad para neutralizar las sustancias ácidas in-
deseables formadas, por ejemplo, en los lubricantes para
cárter, en las condiciones de servicio. Por esta razón, son
20 unos de los aditivos para lubricantes más comúnmente utili-
zados. La incorporación de complejos básicos a las composi-
ciones lubricantes, en algunos casos, plantea problemas. En
tre estos problemas se encuentra la mayor tendencia a for-
25 mar espumas de las composiciones lubricantes que contienen
aditivos detergentes. Otro problema es que las composiciones
lubricantes suelen formar neblina cuando se dejan en repo-
so.

30 Por lo tanto, el objeto principal de este invento es

377937



1 proporcionar complejos metálicos básicos con tendencia reducida a producir espuma en los lubricantes.

Otro objeto es proporcionar complejos metálicos básicos con mayor solubilidad en aceites.

5 Otro objeto de este invento es proporcionar composiciones lubricantes que contienen un complejo metálico básico mejorado.

10 Otro objeto es proporcionar un método de tratamiento de complejos metálicos básicos para mejorar las propiedades de formación de espuma y de solubilidad de los mismos.

Otros objetos de este invento se pondrán en evidencia en la siguiente descripción.

15 Estos objetos se alcanzan mediante una composición preparada mezclando (A) un complejo metálico básico seleccionado entre el grupo formado por complejos de sulfonato, sulfonato-carboxilato y carboxilato con hasta una cantidad equivalente a la basicidad total del mismo de (B) un ácido o anhídrido carboxílico alifático de elevado peso molecular, en el que se encuentran por lo menos alrededor de
20 25 átomos de carbono alifático por grupo carboxilo en (B), a una temperatura comprendida entre unos 25°C y la temperatura de descomposición de la masa procesada.

25 En el sentido utilizado en esta memoria y en las reivindicaciones, el término "complejo" se refiere a sales metálicas básicas que contienen un metal en una cantidad superior a la presente en una sal metálica neutra o normal. La "relación de metal" que caracteriza a un complejo es,
30 por lo tanto, la relación entre los equivalentes totales

377937



1 de metal y los equivalentes de metal en forma de metal neu-
tro o normal. El "índice de basicidad" de un complejo es
el número de miligramos de KOH al que es equivalente un
gramo del complejo, medido por valoración.

5 El metal de los complejos puede ser un metal del
Grupo I o del Grupo II, como sodio, potasio, litio, magne-
sio, estroncio, bario o calcio. Se prefiere un metal alcal-
lino-térreo, especialmente calcio, bario o magnesio. Los
complejos metálicos básicos son conocidos en la técnica.
10 Los considerados aquí incluyen complejos derivados de áci-
dos sulfónicos solubles en aceite, ácidos carboxílicos so-
lubles en aceite y sus mezclas, como los descritos en las
patentes estadounidenses núms. 2.501.731; 2.616.904,
15 2.616.905, 2.616.906, 2.616.911, 2.616.924, 2.616.925,
2.617.049, 2.777.874, 3.027.325, 3.256.186, 3.282.835,
3,384.585, 3.373.108, 3.365.396, 3.342.733, 3.320,162,
3.312.618 y 3.318.809. Con fines ilustrativos, las descrip-
ciones de las patentes anteriores se incorporan a esta me-
20 moria en tanto en cuanto describen los complejos útiles
en este invento.

Como ejemplo de un procedimiento especialmente con-
veniente para la preparación de los complejos utilizados,
se mezcla un ácido sulfónico soluble en aceite, como ácido
25 didodecilbenzosulfónico preparado sintéticamente, con un
exceso de cal (v.g. 10 equivalentes por equivalente del
ácido) y un promotor como metanol, heptilfenol o una mezcla
de los mismos y un disolvente como aceite mineral, a 50-
150°C y la masa procesada se carbonata después hasta que
30 se obtiene una masa homogénea. Los complejos de ácidos sul-



377937

1 fónicos, ácidos carboxílicos y mezclas de los mismos pue-
den obtenerse por procedimientos como los descritos en la
patente estadounidense nº 3.312.618. Otro ejemplo es la
5 preparación de un complejo de sulfonato magnésico por car-
bonatación de una mezcla de un ácido sulfónico o de una
sal magnésica normal del mismo, un exceso de óxido magnési-
co, agua y preferiblemente también un alcohol como el meta-
nol.

10 Los ácidos carboxílicos útiles para preparar los
complejos de sulfonato-carboxilato y los complejos de car-
boxilato, es decir, los obtenibles por procedimientos como
los citados en los que se utiliza una mezcla de ácido sul-
fónico y ácido carboxílico o solamente ácido carboxílico
15 en lugar del ácido sulfónico, son los ácidos solubles en
aceite e incluyen fundamentalmente los ácidos grasos que
contienen como mínimo alrededor de 12 átomos de carbono ali-
fático y no más de unos 24 átomos de carbono alifático. Son
ejemplos de estos ácidos los siguientes: palmítico, esteá-
20 co, mirístico, oleico, linoleico, dodecanoico, behénico,
etc. También se pueden emplear ácidos carboxílicos cíclicos.
Estos son los ácidos aromáticos y cicloalifáticos. Los áci-
dos aromáticos son los que contienen una estructura bence-
noide (es decir, benceno, naftaleno, etc.) y un radical o
25 radicales solubilizantes en aceite, con un total de unos
15 a 18 átomos de carbono como mínimo, preferiblemente de
unos 15 a 200 átomos de carbono. Como ejemplos de ácidos
aromáticos citaremos los siguientes: ácidos estearilben-
zoicos, ácido fenilesteárico, ácidos benzoicos o naftoicos
30 monosustituídos o polisustituídos con parafinas, en los que
el grupo parafínico está constituido por unos 18 átomos de

377937



1 carbono como mínimo, ácidos cetilhidroxibenzoicos, etc. Los
ácidos cicloalifáticos considerados contienen como mínimo
alrededor de 12 átomos de carbono y normalmente hasta unos
30 átomos de carbono. Son ejemplos de estos ácidos los áci-
5 dos nafténicos del petróleo, ácidos cetilciclohexano-carbo-
xílicos, ácidos dilaurildecahidronaftalencarboxílicos, áci-
dos dioctilciclopentanocarboxílicos, etc. También se consi-
deran los ácidos tiocarboxílicos análogos de los ácidos an-
teriores, en los que uno o ambos átomos de oxígeno del gru-
10 po carboxilo han sido sustituidos por azufre.

La relación de ácido sulfónico a ácido carboxílico
en las mezclas es de 1:1 como mínimo (a base de equivalen-
tes químicos) y normalmente es inferior a 5:1, preferible-
mente está comprendida entre 1:1 y 2:1.

15 En general, se consideran para uso en el presente
invento los complejos con unas relaciones de metal compren-
didas entre 1:1 y 30 aproximadamente. Se prefieren los que
presentan unas relaciones de metal entre 2 y 20.

20 Un importante aspecto del presente invento es el
tratamiento de un complejo, después de haber sido formado,
con un ácido o anhídrido carboxílico de elevado peso mole-
cular o con un derivado de los mismos productor de ácido.
Por "ácido carboxílico de elevado peso molecular" se entien-
de un ácido alifático en el que existen por término medio
25 alrededor de 25 átomos de carbono alifático, como mínimo,
por cada radical carboxi. Estos ácidos son ilustrados por
los ácidos alcánicos y alquenoicos así como por los ácidos
alcánicos o alquenoicos con sustituyentes polares. Pueden
ser acíclicos o cíclicos y pueden contener sustituyentes
30



377937

1 arílicos. Los sustituyentes polares pueden ser cloro, bro-
mo, yodo, éter, nitro o similares. Los ácidos pueden conte-
ner uno o más radicales carboxi, y así pueden ser los áci-
dos dicarboxílicos, tricarboxílicos o tetracarboxílicos,
5 como ácidos succínicos, ácidos maleicos, ácidos malónicos,
etc., con sustituyentes. Son ejemplos de los ácidos carbo-
xílicos preferidos de alto peso molecular los descritos en
la patente estadounidense nº 3.219.666, cuya descripción,
especialmente la de la columna 6, línea 47 a columna 7,
10 línea 55, se incorpora aquí a título de referencia como
parte de la memoria. Los ácidos con sustituyentes hidrocar-
bonados de elevado peso molecular, que contienen como míni-
mo alrededor de 50 átomos de carbono alifático en el susti-
tuyente, especialmente los que contienen de 60 a 5000 áto-
mos de carbono alifático aproximadamente, son especialmente
15 adecuados para uso en esta invención. Análogamente útiles
son los anhídridos y otros derivados de los ácidos capaces
de producirlos, como los descritos en la patente estado-
unidense nº 3.219.666.

20 Una clase especialmente preferida de compuestos car-
boxílicos de elevado peso molecular son los ácidos y anhí-
dridos con sustituyentes hidrocarbonados, conteniendo al-
rededor de 50 átomos de carbono alifático, normalmente me-
nos de 5000, como los descritos en la patente estadouniden-
se nº 3.219.666. Incluyen, por ejemplo, el ácido poli-iso-
25 butenil(peso molecular 760)succínico, ácido poli-isobutenil-
(peso molecular 900)succínico, anhídrido polipropenil(peso
molecular medio 700)succínico, ácido poli-isobutil(peso mo-
lecular medio 1500)succínico. Otros ácidos y derivados es-

30

377937



1 tán ilustrados por los obtenidos en la reacción de un hidro-
carburo halogenado, como poli-isobuteno clorado (v.g. con
un peso molecular de 1000) con un compuesto productor de
5 ácido α,β -insaturado, tal como ácido acrílico, ácido meta-
crílico o acrilato de metilo. Estos están descritos en la
patente estadounidense nº 3.374.174, cuya descripción se
incorpora también aquí a título de referencia como parte
de la presente memoria.

10 El procedimiento por el cual se preparan las compo-
siciones de este invento puede efectuarse a cualquier tem-
peratura, por ejemplo entre 25°C y la temperatura de des-
composición de la mezcla procesada. En algunos casos, es
conveniente utilizar en el proceso un disolvente como ben-
ceno, tolueno, nafta o aceite mineral. La temperatura de
15 mezclado preferida es de unos 50°C como mínimo e inferior
a 250°C. El intervalo habitual de temperatura está compren-
dido entre 50°C y 150°C aproximadamente.

20 La cantidad de ácido o anhídrido carboxílico de ele-
vado peso molecular, utilizada para tratar el complejo pue-
de ser tal que sea equivalente a la basicidad (medida por
índices de basicidad) del complejo metálico básico. Con
frecuencia es tal que es equivalente al 90 % o menos de la
basicidad del complejo; normalmente es equivalente al 40 %
o menos de la basicidad. En proporciones en peso, se puede
25 realizar el tratamiento con solamente 0,1 %, normalmente de
1 % a 10 % y preferiblemente de 3 % a 5 % (sobre el peso
del complejo) del ácido o de su derivado. .

30 En lugar de ácidos o anhídridos carboxílicos de ele-
vado peso molecular, en ciertos casos pueden utilizarse las

377937



1 correspondientes sales amínicas, sales amónicas, imidas,
amidas y ésteres de los ácidos. En estos casos, las propor-
ciones de las sales, amidas, imidas o ésteres con relación
al complejo son críticas. Normalmente, la proporción de
5 este derivado debe ser tal que sea equivalente al 1 % como
mínimo pero no superior al 25 % de la basicidad del comple-
jo y, con más frecuencia, que sea equivalente al 5-10 %.
Fuera de estos límites, el derivado no resulta efectivo co-
mo tratamiento del complejo para los fines de este invento.
10 Los derivados de los ácidos de elevado peso molecular están
descritos en las patentes estadounidenses núms. 3.219.666,
3.374.174 y 3.381.022, cuyas descripciones se incorporan
aquí como parte de la presente memoria. Como ejemplos espe-
cíficos, las composiciones nitrogenadas aciladas descritas
15 en la patente estadounidense nº 3.219.666, especialmente
las derivadas de los ácidos succínicos de elevado peso mo-
lecular y amoniaco, monoaminas y alquilenpoliaminas y los
ésteres descritos en la patente estadounidense nº 3.381.022,
son especialmente útiles en el presente invento. Cuando se
20 utiliza una composición nitrogenada acilada o un éster como
derivado de ácido carboxílico de elevado peso molecular en
el procedimiento del invento, la temperatura del tratamien-
to debe ser de unos 100°C como mínimo, normalmente hasta
de unos 250°C.

25 Los siguientes ejemplos son ilustrativos de los pro-
cedimientos de este invento.

EJEMPLO 1

30 Se prepara una solución en aceite mineral de un com-
plejo cálcico carbonatado, básico, por carbonatación de una
mezcla de un ácido benzosulfónico alquilado (peso molecular

377937



1 470), un fenato cálcico alquilado, una mezcla de alcoholes
inferiores (metanol, butanol y pentanol) y cal en exceso
(5,6 equivalentes por equivalente del ácido). La solución
5 tiene un contenido en azufre de 1,7 %, un contenido en calcio de 12,6 % y un índice de basicidad de 336. Sobre 950 g de la solución se agregan 50 g de un anhídrido succínico sustituido con poli-isobuteno (peso molecular, 1000) (con un índice de saponificación de 100), a 25°C. Se agita la
mezcla, se calienta a 150°C, se mantiene a esa temperatura
10 durante 0,5 horas y se filtra. El filtrado tiene un índice de basicidad de 315 y contiene 35,4 % de aceite mineral.

EJEMPLO 2

15 A 950 g de una solución de una sal cálcica carbonatada básica de un ácido benzosulfónico alquilado (peso molecular medio - 425) en aceite mineral (índice de basicidad - 406, calcio - 15,2 % y azufre - 1,4 %) se añaden 50 g del anhídrido poli-isobutenil-succínico del Ejemplo 1 a 57°C. La
mezcla se agita durante 0,65 horas a 55-57°C y después a
152-153°C durante 0,5 horas y se filtra a 150°C. El filtra-
20 do tiene un índice de basicidad de 387 y contiene 43,7 % de aceite mineral.

EJEMPLO 3

25 Una mezcla constituida por 753 partes (en peso) de aceite mineral, 1440 partes de xileno, 84 partes de una mezcla de un ácido graso mixto comercial (índice de acidez, 200), 590 partes de un ácido benzosulfónico alquilado (peso molecular medio - 500) y 263 partes de óxido magnésico, se calienta a 60°C. Se añaden 360 partes de metanol y 180 partes de agua. La mezcla se carbonata a 65-98°C mientras
30 se separan metanol y agua por destilación azeotrópica. Des-

377937



1 pués se agregan 180 partes más de agua y se prosigue la
carbonatación a 87-90°C durante 3,5 horas. A continuación,
la mezcla de reacción se calienta a 160°C y 20 mm de mercurio
y se filtra a 160°C dando un complejo de sulfonato-
5 carboxilato magnésico carbonatado básico (rendimiento,
78,1 %) conteniendo 7,69 % de magnesio y 1,67 % de azufre
y con un índice de basicidad de 336. A 950 partes del anterior
complejo magnésico carbonatado básico, se añaden 50
partes del anhídrido poli-isobutenil-succínico del Ejemplo 1
10 y la mezcla se calienta a 150°C durante media hora y después
se filtra dando una composición con un índice de basicidad de 315.

EJEMPLO 4

15 A 66,7 g de una solución en aceite mineral de un complejo de sulfonato
cálcico, carbonatado, básico, derivado de un ácido alquilbenzosulfónico
(peso molecular medio - 500) (conteniendo el complejo 15,5 % de calcio,
1,56 % de azufre y teniendo un índice de basicidad de 410), 33,3 g de
una solución en aceite mineral de un complejo de sulfonato
20 cálcico carbonatado básico, derivado de un ácido alquilbenzosulfónico
(peso molecular medio - 500) (conteniendo el complejo 4,7 % de calcio,
2,63 % de azufre y un índice de basicidad de 84,5), 0,15 g de una
solución al 50 % en queroseno de un polisiloxano inhibidor de la
espuma y 0,25 g
25 de una solución al 10 % en queroseno de un segundo polisiloxano
inhibidor de la espuma, se añaden 3 g de un anhídrido poli-isobutenil
(peso molecular 1000) succínico (con un índice de saponificación de 100).
La mezcla se agita a 60-70°C.

377937



EJEMPLO 5

1

5

10

15

A 950 g de una solución en aceite mineral de un complejo de sulfonato cálcico carbonatado básico de un ácido alquilbenzosulfónico (peso molecular medio - 440) (conteniendo el complejo 13,55 % de calcio y 1,81 % de azufre y con un índice de basicidad de 345), se añaden 50 g de un ácido monocarboxílico con un sustituyente poli-isobutenílico de elevado peso molecular (con un índice de acidez de 48 y preparado calentando un poli-isobuteno clorado con un peso molecular medio de 1000 y un contenido en cloro de 4,3 % con ácido acrílico). La mezcla se calienta a 150-160°C mientras se hace pasar a su través una corriente de nitrógeno a razón de 2 pies cúbicos por hora (56 litros/hora). El material se filtra después dando una composición con un índice de basicidad de 318.

EJEMPLO 6

20

25

30

Una mezcla que comprende 906 g (1,5 equivalentes) de una solución en aceite de un ácido alquilbenzosulfónico (peso molecular medio - 460-480), 564 g de aceite mineral, 600 g de tolueno, 95,7 g de óxido magnésico (4,4 equivalentes) y 120 g de agua, es carbonatada a una temperatura de unos 78-85°C durante 7 horas aproximadamente, a razón de unos 3 pies cúbicos de dióxido de carbono por hora (84 litros/hora). El producto carbonatado se destila calentando a 165°C bajo una presión de 20 mm de mercurio y se filtra. El filtrado es una solución oleosa de un complejo de sulfonato magnésico carbonatado básico, con una relación de metal de 3,1 y conteniendo 15,27 % de cenizas de sulfato magnésico y 2,66 % de azufre y con un índice de basicidad de 98. A 95 g de este complejo, se añaden 5 g del



377937

1 anhídrido poli-isobutenil-succínico del Ejemplo 1 y la mezcla se agita a 150°C y se filtra.

EJEMPLO 7

5 A 950 g de una solución de un complejo de sulfonato cálcico carbonatado básico, derivado de ácido mahogano-sulfónico en aceite mineral (conteniendo 12,0 % de calcio y 1,78 % de azufre y con un índice de basicidad de 300), se añaden 83 g de una solución al 60 % en aceite mineral de una sal amónica de ácido poli-isobutenil-succínico conteniendo 0,66 % de nitrógeno. La mezcla se calienta a 160°C durante 0,5 horas. Después se filtra el residuo. El filtrado contiene 24 % de aceite.

EJEMPLO 8

15 Una solución de un complejo cálcico carbonatado básico de un ácido mahoganosulfónico en aceite mineral, conteniendo 15,5 % de calcio y 1,35 % de azufre y con un índice de basicidad de 400, se mezcla con 2 % en peso de un éster monometílico del ácido poli-isobutenil-succínico del anhídrido del Ejemplo 1, a 100-120°C, hasta que se obtiene una masa homogénea.

EJEMPLO 9

20 A 936 g de una solución de un complejo cálcico carbonatado básico de un ácido alquilbenzosulfónico (peso molecular medio - 440) en aceite mineral, conteniendo 13,55 % de calcio, 1,81 % de azufre y con un índice de basicidad de 345, se añaden 64 g de una solución al 78 % de una poli-isobutenil-succinimida en aceite mineral (conteniendo 1 % de nitrógeno). La mezcla se calienta a 150-160°C durante 1 hora y después se filtra. El filtrado tiene un índice de basicidad de 328 y contiene 22,4 % de aceite mineral.

25

30

377937



1970

1

EJEMPLO 10

Se prepara una mezcla de 1400 g (10 equivalentes de metal básico) de una solución de un complejo cálcico carbonatado básico de un ácido petrosulfónico (peso molecular medio - 450) en aceite mineral (conteniendo 15,5 % de calcio y 1,35 % de azufre y con un índice de basicidad de 400) y 1650 g (3 equivalentes) de un ácido poli-isobutenil-succínico, con un índice de ácida de 102 y se calienta a 150°C hasta que se obtiene una masa homogénea. Después se filtra el material.

10

EJEMPLO 11

Una mezcla de 2576 g de aceite mineral, 240 g (1,85 equivalentes) de alcohol octílico, 740 g (20,0 equivalentes) de hidróxido cálcico, 2304 g (8 equivalentes) de ácido oleico y 392 g (12,3 equivalentes) de alcohol metílico, se calienta con agitación a una temperatura de unos 50°C durante 0,5 horas aproximadamente. Esta mezcla se trata después con CO₂ (3 pies cúbicos por hora, 84 litros/hora) a 50-60°C, durante un periodo de unas 3,5 horas. La mezcla resultante se calienta a 150°C y se filtra. El filtrado es un complejo de oleato cálcico básico que da el siguiente análisis:

15

20

Cenizas de sulfato (porcentaje)	24,1
Relación de metal	2,5
Índice de neutralización (ácido)	2,0

25

El complejo cálcico carbonatado básico del Ejemplo 1 se sustituye por este complejo de oleato cálcico básico y se sigue el procedimiento general descrito en el Ejemplo 1 para el tratamiento con anhídrido succínico con un sustituyente poli-isobuteno. El producto es una composición de

30



377937

1 este invento.

5 Las composiciones de este procedimiento pueden ser
empleadas como aditivos en lubricantes destinados al uso
en automóviles, en partes tales como cárter, transmisiones,
10 piñones, chasis, convertidores de pares de torsión y en
otros equipos automóviles, maquinaria industrial, equipo
para la industria de la construcción, locomotoras y barcos.
Otras aplicaciones adecuadas para estas composiciones son como
aditivos en emulsiones asfálticas y composiciones insecti-
15 cidas; como agentes estabilizantes para plastificantes y
plásticos; como aditivos en pinturas, composiciones inhibi-
doras del orín, aceites engrasantes, cortantes y de lavado y
composiciones curtientes; como agentes emulsionantes, com-
posiciones de limpieza antisépticas, composiciones para des-
20 componer grasas y agentes de flotación; como agentes mejo-
radores en combustibles como gasolina, fuel-oils, gas-oils,
etc.

Cuando se utilizan como aditivos lubricantes, las
composiciones se encuentran normalmente presentes a con-
25 centraciones que oscilan aproximadamente entre 0,1 % y 20 %
en peso de la composición lubricante. Más especialmente, la
concentración óptima en los lubricantes del cárter para mo-
tores de gasolina es normalmente de 0,1 % a 10 % en peso y
la concentración óptima en los lubricantes para el cárter
30 para motores diesel está comprendida normalmente entre 1 %
y 20 % en peso. Para uso en combustibles, la concentración
puede ser de solamente 0,0001 % a 2 % en peso.

Los aditivos pueden ser empleados efectivamente en
diversas composiciones lubricantes a base de distintos acei-
tes de viscosidad lubricante, como aceites lubricantes na-



377937

1 turales o sintéticos o mezclas adecuadas de ambos. Como se
ha indicado previamente, las composiciones lubricantes con-
sideradas incluyen principalmente los aceites lubricantes
5 del cárter para motores de combustión interna con encendido
a chispa y con encendido por compresión, incluidos los moto-
res de automóviles y camiones, lubricantes para motores de
dos ciclos, motores de aviación a pistón, motores diesel
para marina y ferrocarriles y similares. No obstante, los
10 fluidos de transmisión automática, los lubricantes trans-
axiales, los lubricantes de piñones, lubricantes para el
trabajo de metales, fluidos hidráulicos y otras composi-
ciones oleosas y grasas lubricantes pueden beneficiarse de
la incorporación de estos aditivos.

15 Los aceites naturales comprenden los aceites anima-
les y vegetales (v.g. aceite de castor, aceite de manteca)
así como los aceites lubricantes minerales refinados con
disolvente o refinados con ácidos de los tipos parafínico,
nafténico o parafínico-nafténico mixto. También son aceites
de base útiles los de viscosidad lubricante derivados de
20 la hulla o de la pizarra. Los aceites lubricantes sintéti-
cos incluyen los aceites hidrocarbonados y los aceites hi-
drocarbonados halogenados, como las olefinas polimerizadas
e interpolimerizadas (v.g. polibutilenos, polipropilenos,
copolímeros de propileno-isobutileno, polibutilenos clora-
dos, etc.); alquilbencenos (v.g. dodecíl bencenos, tetrade-
25 cíl bencenos, dinoníl bencenos, di-(2-etilhexil) bencenos,
etc.); polifenilos (v.g. bifenilos, terfenilos, etc.) y si-
milares. Los polímeros e interpolímeros de óxido de alqui-
leno y sus derivados, en los que los grupos hidroxilo ter-
minales han sido modificados por esterificación, eterifi-
30



MAR. 30

377937

1 cación, etc., constituyen otra clase de aceites lubrican-
tes sintéticos conocidos. Estos son ilustrados por los acei-
tes preparados por polimerización de óxido de etileno u
óxido de propileno, los éteres alquílicos y arílicos de es-
5 tos polímeros polioxilalquilénicos (v.g. éter metílico de
poli-isopropilenglicol con un peso molecular medio de 1000),
éter difenílico de polietilenglicol con un peso molecular
de 500-1000, éter dietílico de polipropilenglicol con un
peso molecular de 1000-1500, etc.) o ésteres monocarboxí-
10 licos y policarboxílicos de los mismos, por ejemplo, los
ésteres de ácido acético, ésteres de ácidos grasos mixtos
C₃-C₈ o el diéster de ácido C₁₃ de tetraetilenglicol. Otra
clase adecuada de aceites lubricantes sintéticos comprende
los ésteres de los ácidos dicarboxílicos (v.g. ácido ftáli-
15 co, ácido succínico, ácido maleico, ácido acelaico, ácido
subérico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido adípico,
dímero de ácido linoleico, etc.) con una variedad de alco-
holes (v.g. alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol do-
decílico, alcohol 2-etilhexílico, pentaeritritol, etc.).
20 Los ejemplos específicos de estos ésteres incluyen el adipa-
to de dibutilo, sebacato de di-(2-etilhexilo), fumarato de
di-n-hexilo, sebacato de dioctilo, acelato de di-isooctilo,
acelato de di-isodecilo, ftalato de dioctilo, ftalato de
didecilo, sebacato de dieicoxilo, diéster 2-etilhexílico
25 del dímero de ácido linoleico, el éster complejo formado
por reacción de un mol de ácido sebácico con 2 moles de
tetraetilenglicol y 2 moles de ácido 2-etilhexanoico y si-
milares. Los aceites a base de silicio, como los aceites
de polialquil-, poliaril-, polialcoxi- o poliariloxi-siloxa-
30 no y los aceites de silicato constituyen otra clase útil



377937

1 de lubricantes sintéticos (v.g. silicato de tetraetilo,
silicato de tetraisopropilo, silicato de tetra-(2-etil-
hexilo), silicato de tetra-(4-metil-2-tetraetilo), sili-
cato de tetra-(p-terc-butilfenilo), hexil-(4-metil-2-pen-
5 toxi)disiloxano, poli(metil)siloxanos, poli(metilfenil)si-
loxanos, etc.). Otros aceites lubricantes sintéticos son
los ésteres líquidos de los ácidos del fósforo (v.g. fosfa-
to de tricresilo, fosfato de trioctilo, éster dietílico de
ácido decanofosfónico, etc.), tetrahidrofuranos poliméri-
cos y similares.

10

Como se ha observado anteriormente, pueden encontrar
se presentes otros aditivos en los combustibles y lubrican-
tes que contienen la composición de este invento. Estos
otros aditivos son, por ejemplo, detergentes suplementarios
de tipo con o sin cenizas, agentes mejoradores de la visco-
sidad, agentes depresores del punto de vertido, agentes an-
tispumantes suplementarios, agentes para presiones extre-
mas, agentes inhibidores del orín, agentes inhibidores de
la oxidación, agentes mejoradores de la fricción y agentes
inhibidores de la corrosión.

15

20

Los detergentes con cenizas suplementarios son ilus-
trados por las sales neutras y básicas, solubles en aceites
de ácidos orgánicos del fósforo, caracterizadas por una
unión directa como mínimo entre el carbono y el fósforo,
como las preparadas por el tratamiento de un polímero olefi-
nico (v.g. poli-isobuteno con un peso molecular de 1000)
con un agente fosforizante como tricloruro de fósforo, hep-
tasulfuro de fósforo, pentasulfuro de fósforo, tricloruro
de fósforo y azufre, fósforo blanco y un haluro de azufre
o cloruro fosforotioico. Las sales más comúnmente utilizadas

25

30

377937



MAR 1970

1 de estos ácidos son las de sodio, potasio, litio, calcio,
magnesio, estroncio y bario. Los detergentes sin cenizas
incluyen las aminas aciladas como las descritas en las pa-
tentes estadounidenses núms. 3.172.892, 3.219.666 y
5 3.272.546.

Los agentes para presiones extremas y los agentes
inhibidores de la corrosión e inhibidores de la oxidación
están ilustrados por los hidrocarburos alifáticos clorados
como la cera clorada; sulfuros y polisulfuros orgánicos co-
mo disulfuro de bencilo, disulfuro de bis(clorobencilo),
10 tetrasulfuro de dibutilo; aceite de esperma sulfurado, és-
ter metílico sulfurado de ácido oleico, alquifenol sulfu-
rado, dipenteno sulfurado y terpeno sulfurado; hidrocarbu-
ros fosfosulfurados como el producto de reacción de un sul-
furo de fósforo con trementina; ésteres fosfóricos. inclui-
15 dos principalmente los fosfitos dihidrocarbonados y trihi-
drocarbonados como fosfito de dibutilo, fosfito de dihepti-
lo, fosfito de dicitclohexilo, fosfito de pentilfenilo; tio-
carbonatos metálicos como dioctilditiocarbamatos de cinc;
fosforoditiocatos de metales del Grupo II como dicitclohexil-
fosforoditiocato de cinc, dioctilfosforoditiocato de cinc,
20 dinonilfosforoditiocato de cadmio y la sal de cinc de un áci-
do fosforoditiocico producida por reacción de pentasulfuro
de fósforo con una mezcla 65 : 35 en moles de alcohol iso-
butílico y alcohol amílico primario.

25 Son ejemplos de agentes antiespumantes el poli(meta-
acrilato de alquilo), los productos de condensación de un
alquifenol con formaldehído y una amina, polímeros hidroca-
bonados fluorados y los alquilsiloxanos y aralquilsiloxanos
30 poliméricos.

377937



1 Los siguientes ejemplos son ilustrativos de las composiciones lubricantes de este invento (todos los porcentajes se dan en peso):

EJEMPLO A

5 Aceite lubricante mineral SAE 30, conteniendo 20,2 % de la composición del Ejemplo 1.

EJEMPLO B

Aceite lubricante mineral SAE 30 conteniendo 17,1 % de la composición del Ejemplo 2.

EJEMPLO C

10 Aceite lubricante mineral SAE 30, conteniendo 20,4 % de la composición del Ejemplo 3.

EJEMPLO D

15 Aceite lubricante mineral SAE 30 más 2 % de la composición del Ejemplo 4.

EJEMPLO E

Aceite lubricante mineral SAE 20, conteniendo 15 % de la composición del Ejemplo 11.

20 La siguiente Tabla I muestra las características de solubilidad en aceites (aceite mineral) de las composiciones de este invento (Muestras de Ensayo I, III, V y VII) y los complejos (Muestras de Ensayo II, IV, VI y VIII) de los cuales derivan estas composiciones. La comparación de los resultados establece la eficacia de los ácidos carboxílicos de elevado peso molecular o de sus derivados para mejorar
25 la solubilidad en aceite de los complejos metálicos. La Muestra de Ensayo IX se incluye para mostrar la ineficacia de una sal metálica previamente formada de un ácido carboxílico de elevado peso molecular como tratamiento del complejo.
30

377937



TABLA I

Muestra de ensayo	Composición	Concentración en aceite lubricante mineral (en peso)		
		50 %	10 %	1 %
I	Ejemplo 1	Tr	Tr	Tr
II	El complejo del que de riva el Ejemplo 1	D	D	M
III	Ejemplo 2	Tr	Tr	Tr
IV	El complejo del que de riva el Ejemplo 2	Tr	Tu, M	LTu
V	Ejemplo 3	Tr	Tr	Tr
VI	El complejo del que de riva el Ejemplo 3	D	D	D
VII	Composición preparada mezclando a 160°C un complejo de sulfonato cálcico carbonatado básico (90 partes en peso) (con un índice de basicidad de 343 y 1,8% de azufre) y el anhídrido succínico sustituido con poli-isobuteno del Ejemplo 1 (10 partes)	Tr	Tr	Tr
VIII	El complejo de VII	Tr	D	LTu
IX	Igual que VII a excepción de que el anhídrido se sustituye por la sal cálcica del ácido succínico correspondiente	Tr	M	L

Tr = transparente L = ligero sedimento
 LTu = ligera turbidez M = sedimento medio
 Tu = turbidez D = sedimento denso

La Tabla II muestra la escasa tendencia a la formación de espuma de las composiciones de este invento mediante un procedimiento de ensayo que consiste en tres "secuencias", consistiendo cada secuencia en (a) insuflar con aire una muestra de aceite lubricante mineral que contiene 2 %

377937



1 en peso de un aditivo con objeto de generar algo de espuma
 y medir la cantidad de espuma (en mililitros) inmediatamente
 te después de la insuflación con aire y (b) repetir la ope-
 5 ración (a) después de haber mantenido en almacenamiento du-
 rante dos semanas la muestra de aceite. La secuencia (1)
 se realiza a la temperatura ambiente y la temperatura de
 almacenamiento es la ambiente. La secuencia (2) se realiza
 a 200°F (93°C) sobre una muestra nueva; la temperatura de
 almacenamiento es de 100°F (38°C). La secuencia (3) se efec-
 10 túa a la temperatura ambiente sobre la muestra que ha sido
 probada en la secuencia (2).

Los resultados numéricos dados en la siguiente Ta-
 bla II representan el volumen de espuma en mililitros medi-
 do durante el ensayo. El volumen de espuma producido en una
 15 muestra que contiene una composición de este invento se com-
 para con el producido en una muestra que contiene el comple-
 jo a partir del cual se ha preparado la composición.

TABLA II

	<u>Ejemplo 4</u>	<u>Complejo con el que se ha preparado el Ejemplo 4</u>
20		
Secuencia (1)		
Fase (a)	0	0
Fase (b)	0	460
Secuencia (2)		
Fase (a)	10	25
Fase (b)	130	260
25		
Secuencia (3)		
Fase (a)	0	20
Fase (b)	20	220

La eficacia de los lubricantes que contienen las com-
 posiciones de este invento es mostrada por el ensayo con
 paneles en un caldnador. En este ensayo, una muestra de
 30 350 g del aceite que ha de ser probado se introduce en un

377937



1 depósito calcinador que contiene un mecanismo de salpicadura,
encontrándose el depósito y la muestra a la temperatura am-
biente y sobre el aceite se suspende un panel de aluminio
de 1,5 x 3,5 x 0,25 pulgadas (38,1 x 88,9 x 6,35 mm), de
5 tal forma que cierre herméticamente el depósito. La tempe-
ratura del depósito de aceite y la temperatura del panel se
mantiene a 240-255°F (115,6-124°C) y 570-590°F (299-310°C),
respectivamente y el mecanismo salpicador se hace funcionar
durante 13,5 minutos con lo que la muestra salpica sobre la
10 superficie arenada del panel. Después se detiene el meca-
nismo salpicador y el panel se cuece durante 1,5 minutos.
El ciclo anterior se repite durante un total de 4 horas, al
cabo de cuyo tiempo se deja enfriar el mecanismo de ensayo
calcinador. Después se saca el panel de aluminio, se lava
15 con nafta y se examina. La estabilidad térmica de la mues-
tra de aceite que está siendo ensayada se mide mediante la
inspección del panel y se clasifica sobre la base de los
depósitos que se han acumulado sobre el panel de aluminio.
Los resultados de la clasificación están indicados en una
20 escala de 10 a 0 (indicando 10 la completa ausencia de cual-
quiera de estos depósitos y 0 la cubrición completa del pa-
nel con depósitos).

Los resultados del ensayo con paneles en el calcina-
dor se encuentran en la siguiente Tabla III. Las muestras
25 (1) y (3) ilustran los lubricantes de los Ejemplos A y B
anteriores del presente invento, mientras que las muestras
(2) y (4) ilustran los lubricantes que contienen los com-
plejos metálicos (denominados A' y B') a partir de los cua-
les derivan, respectivamente, los aditivos de los Ejemplos
A y B. Cada una de las muestras de ensayo contiene aditivo
30

377937



1970

1 suficiente para dar un índice de basicidad de 65.

TABLA III

		<u>Clasificación</u>
	(1) Ejemplo A	9
5	(2) Lubricante conteniendo A'	4
	(3) Ejemplo B	8
	(4) Lubricante conteniendo B'	6

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

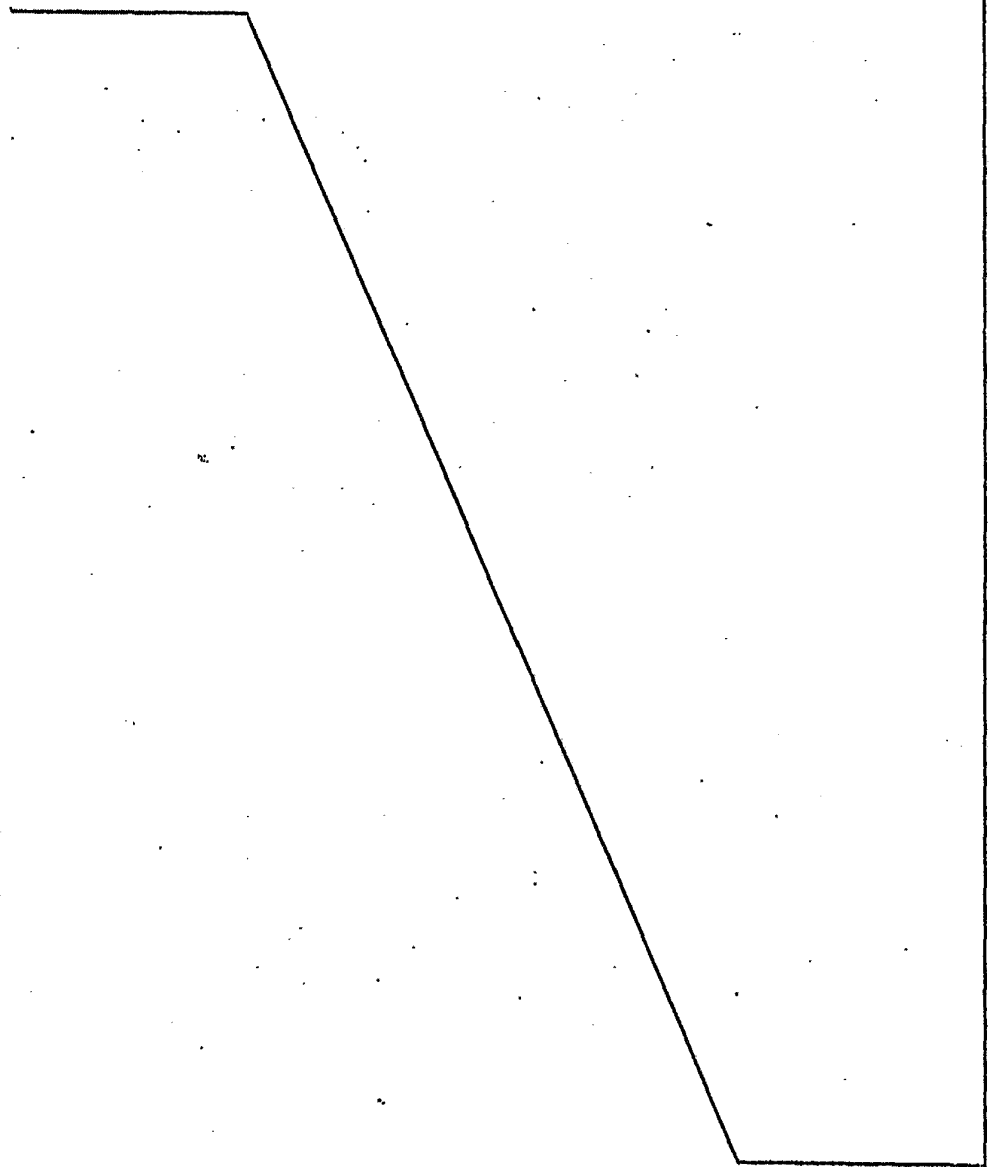
10

15

20

25

30



377937

REIVINDICACIONES

1
5
10
15
20

1. Un procedimiento de tratamiento de complejos metálicos básicos, caracterizado porque consiste en mezclar (A) un complejo metálico básico seleccionado entre el grupo formado por complejos de sulfonato, sulfonato-carboxilato y carboxilato con hasta una cantidad equivalente a la basicidad total del mismo de (B) por lo menos un miembro del grupo formado por ácidos carboxílicos sustituidos con hidrocarburos esencialmente saturados, conteniendo como mínimo alrededor de 25 átomos de carbono alifático en el sustituyente hidrocarbonado por cada grupo carboxi y los anhídridos, ésteres, sales amónicas, sales amínicas, amidas e imidas de los mismos, a una temperatura comprendida entre unos 25°C y la temperatura de descomposición de la masa procesada.

15
20

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el metal es un metal del Grupo II.

20
25

3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, en el que el complejo metálico básico deriva de un ácido arilsulfónico alquilado que contiene como mínimo alrededor de 15 átomos de carbono alifático.

25
30

4. Un procedimiento según la Reivindicación 3, en el que el ácido o anhídrido carboxílico de (B) es un ácido o anhídrido succínico sustituido con polibuteno, en el que el sustituyente polibuteno contiene por término medio un mínimo de unos 50 átomos de carbono y la cantidad del mismo está comprendida entre 0,1 % y 10 % aproximadamente del peso del complejo de (A).

30

5. Un procedimiento según la Reivindicación 4, en el que el ácido o anhídrido carboxílico es ácido o anhídrido poli-isobutenil (peso molecular de 700 a 5000 aproxi-

377937



1

madamente) succínico y su cantidad está comprendida entre 3% y 5% aproximadamente del peso del complejo de(A).

5

6. Un procedimiento según la Reivindicación 5, en el que el complejo de (A) tiene un índice de basicidad de 70 aproximadamente como mínimo.

7. Un procedimiento según la Reivindicación 6, en el que el complejo de (A) es un complejo de sulfonato cálcico básico.

10

8. Un procedimiento según la Reivindicación 7, en el que el complejo de sulfonato cálcico es una mezcla de (a) un benzosulfonato cálcico alquilado básico, carbonatado, con un índice de basicidad de 400 aproximadamente y (b) un benzosulfonato cálcico alquilado básico, carbonatado, con un índice de basicidad de 80 aproximadamente, en el que la relación en peso de (a) a (b) está comprendida entre 10:1 y 1:1 aproximadamente.

15

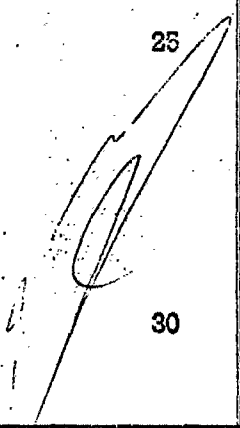
9. Un procedimiento según la Reivindicación 6, en el que el complejo de (A) es un complejo de sulfonato-carboxilato magnésico básico, carbonatado, con un índice de basicidad comprendido entre 300 y 500 aproximadamente y la temperatura es de unos 50°C a 150°C.

20

10. Un procedimiento según la reivindicación 1, que consiste en mezclar (A) un complejo metálico básico seleccionado entre el grupo formado por complejos de sulfonato, sulfonato-carboxilato y carboxilato con hasta una cantidad equivalente a la basicidad total del mismo de (B) un ácido o anhídrido carboxílico alifático de elevado peso molecular, en el cual se encuentran como mínimo alrededor de 25 átomos de carbono alifático por grupo carboxi en (B), a una temperatura comprendida aproximadamente entre 50°C y

25

30





1972

1

la temperatura de descomposición de la masa procesada.

5

11. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita "UN PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTO DE COMPLEJOS METALICOS BASICOS".

10

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva, que consta de veintisiete páginas mecanografiadas.

Madrid, 25 de Marzo de 1.970

BERNARDO UNGRIA

P.P.

15

20

25

30