



385937

385937

PATENTE DE INVENCION

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>e10</u> <u>e10</u>
SUBCLASE <u>M</u> <u>L</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

" PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA DISPERSION ALTAMENTE BASICA QUE CONTIENE BARIO "

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

Inventor: Mr. Roy C Sias.



Extracto de la descripción

- Procedimiento para preparar una dispersión altamente básica que contiene bario, cuyo procedimiento comprende: (a) la formación de una mezcla de un agente dispersante soluble en aceites (por ejemplo, ácido sulfónico), un diluyente no volátil, disolvente para el procedimiento y agua, (b) la adición a dicha mezcla de una solución de un compuesto bárico básico (por ejemplo, BaO) en un alcohol (por ejemplo, metanol o metoxi-etanol), añadiéndose del 55 a menos del 90% aproximadamente, y preferiblemente del 65 al 75%, de las necesidades totales, (c) el paso de CO₂ a través de la mezcla, (d) la adición a la mezcla carbonatada de una solución de un compuesto bárico básico en alcohol (el resto de dichas necesidades totales), (e) la separación de materiales volátiles y (f) la carbonatación de la mezcla.

Los aspectos destacados del procedimiento son (1) la adición del 55 a menos del 90% aproximadamente, y preferiblemente del 65 al 75%, de la solución alcohólica de compuesto bárico básico antes de la carbonatación y (2) la temperatura a la que se realiza la primera carbonatación.

Descripción

Fundamento

La presente invención se relaciona con un perfeccionado procedimiento para preparar una composición que comprende una dispersión de carbonato bárico en un diluyente no volátil. La composición tiene una concentración desusadamente elevada de carbonato bárico. Las composiciones de este tipo general se conocen por varios nombres, tales como dispersiones "sobrebasificadas" y dispersiones "altamente básicas".

Se conocen muchos usos para las dispersiones báricas

385937



altamente básicas. Son particularmente útiles en composiciones de aceites lubricantes para uso en motores diesel y otros motores de combustión interna. Más recientemente, se han usado como aditivos supresores de humos en combustibles diesel.

5. Generalmente, las dispersiones básicas altamente básicas que se han usado como aditivos supresores de humos contienen grandes proporciones (por ejemplo, más del 20% aproximadamente) de compuestos básicos dispersos. Como el producto del procedimiento de mi invención contiene una elevada concentración de carbonato bórico, es particularmente útil como aditivo supresor de humos en combustibles diesel.

- Se han empleado en este terreno dos métodos para determinar la proporción de compuestos básicos dispersos (por ejemplo, carbonato bórico o hidróxido bórico). Un método determina el carbonato bórico disperso como el "número básico" que se refiere a miligramos de hidróxido potásico por gramo de muestra. Preferiblemente, el número básico es un número básico acético con referencia a un método de titulación de ácido acético que utiliza ácido acético glacial como disolvente y una solución de ácido perclórico en ácido acético glacial como titulante.
- 15.
- 20.

- Un segundo método utiliza el término "relación metálica", que se define como la relación entre los equivalentes totales de bario en la composición y los equivalentes de bario teóricamente combinables como una sal normal con el ácido orgánico (por ejemplo, ácido sulfónico) presente. La relación metálica es por consiguiente una medida del exceso estequiométrico de bario en la composición.
- 25.

- El método del "número básico" es preferible aquí, puesto que es relativamente fácil de determinar y es inde-
- 30.

385937



pendiente del "porcentaje activo" del ácido sulfónico.

Técnica anterior

- Robert L. Carlyle, en la Patente estadounidense nº 2.861.951, señala un procedimiento para dispersas carbonato bórico en un vehículo no volátil, cuyo procedimiento utiliza una solución de alcoholes alifáticos C_1-C_3 de una base inorgánica bórica insoluble en aceites (por ejemplo, óxido bórico). El número básico más elevado indicado por Carlyle es 133.
- 5.
10. Raymond C. Schlicht y colaboradores, en la patente estadounidense nº 3.057.896, indican un procedimiento para preparar sulfonatos hiperbásicos (incluyendo sulfonatos bóricos), cuyo procedimiento utiliza un alcohol inferior, agua o un alcoxi-etanol inferior. Con relación a los sulfonatos bóricos, la relación metálica más elevada que se indica es de 1,6.
15. La patente británica nº 1.108.661 expone un procedimiento de preparación de sulfonatos bóricos hiperbásicos, cuyo procedimiento utiliza una solución en éter glicólico de óxido bórico. En el ejemplo 17, se utiliza un procedimiento de dos operaciones de adición de la solución en éter glicólico del BaO . Inicialmente se añade un 95% de las necesidades totales, después de lo cual se carbonata la solución. Luego se añade el 5% restante de la solución en éter glicólico de BaO , seguido de carbonatación. El producto de este ejemplo tenía un número básico acético de 67.
- 20.
25. Gerald L. Nield, en la patente estadounidense núm. 3.525.599, expone un procedimiento de preparación de una dispersión de carbonato bórico que contiene una concentración desusadamente elevada de carbonato bórico. Aunque este pro-
- 30.

385937



- cedimiento utiliza una solución alcohólica de un compuesto bórico básico, requiere el uso de una sal amina de un ácido orgánico soluble en aceites (por ejemplo, un ácido sulfónico). Además, de acuerdo con este procedimiento, toda la solución
5. alcohólica del compuesto bórico básico se añade a la mezcla inicial.

Se supone que es fácilmente evidente que ninguna de las referencias indicadas expone la combinación de operaciones que constituye el procedimiento de mi invención.

10. Una investigación de la técnica anterior permitió establecer las siguientes patentes estadounidenses como representativas de la técnica: 2.791.558; 2.846.466; 2.881.206; 2.961.403; 3.007.868; 3.170.880; 3.170.881 y 3.312.618. Como quiera que estas patentes son menos pertinentes que las referencias anteriormente citadas, no se considera necesario su
15. exposición.

Breve resumen de la invención

- Expuesta en líneas generales, la presente invención se relaciona con un procedimiento de preparación de una dispersión altamente básica que contiene bario, cuyo procedimiento comprende: (a) la formación de una mezcla de un agente dispersante soluble en aceites, un disuente no volátil, disolvente para el procedimiento y agua; (b) la adición a esta mezcla de una solución alcohólica de un compuesto bórico básico
20. (del 55 a menos del 90% aproximadamente de las necesidades totales); (c) el paso de CO₂ a través de la mezcla mientras se mantiene la temperatura a un nivel de 75 a 95°C aproximadamente; (d) la adición a la mezcla carbonatada de una solución alcohólica de un compuesto bórico básico (el resto de
25. dichas necesidades); (e) la separación de materiales volátiles;
- 30.

385937

26 NOV 1977



y (f) la carbonatación de la mezcla.

- Cuando la solución alcohólica del compuesto bórico básico es un alcohol monohídrico alifático; el procedimiento comprende preferiblemente; (a) la formación de una mezcla de
5. agente dispersante soluble en aceites, diluyente no volátil y disolvente para el procedimiento; (b) la adición a esta mezcla de una solución en alcohol monohídrico alifático de compuesto bórico básico (añadiéndose del 55 a menos del 80% aproximadamente de las necesidades totales); (c) el calentamiento
10. de la mezcla a 75-95°C aproximadamente; (d) la adición de agua a la mezcla; (e) el paso de CO₂ a través de la mezcla mientras se mantiene la temperatura a 75-95°C aproximadamente; (f) la adición a la mezcla carbonatada de una solución en alcohol monohídrico alifático de compuesto bórico básico
15. (el resto de dichas necesidades); (g) la separación de materiales volátiles y (h) la carbonatación de la mezcla.

- En algunos casos, el procedimiento incluye la adicional operación de destilación del producto con vapor de agua. Preferiblemente, esta operación adicional se realiza
20. simultáneamente con la segunda carbonatación.

- Los importantes aspectos del procedimiento son (1) la adición del 55 a menos del 90% aproximadamente de la cantidad requerida de solución alcohólica de compuesto bórico básico antes de la carbonatación y (2) la realización de la
25. primera carbonatación a una temperatura de 75 a 95°C aproximadamente.

- En un aspecto, la presente invención se relaciona con una composición lubricante que contiene una proporción efectiva del producto preparado por el procedimiento anteriormente descrito.
- 30.

385937



En otro aspecto, la presente invención se relaciona con una composición combustible hidrocarburo que contiene una proporción efectiva del producto preparado por el procedimiento anteriormente descrito.

5. Debe destacarse ahora que el producto de la invención se caracteriza por tener un número básico elevado (por ejemplo, 140 por lo menos y preferiblemente 180 por lo menos) al tiempo que sigue siendo flúido a temperaturas ambientes.

Descripción detallada

10. Materiales usados

- Los agentes dispersantes adecuados solubles en aceites incluyen los ácidos sulfónicos, ácidos carboxílicos y las sales metálicas y aminas de los mismos. El término "ácidos sulfónicos solubles en aceites", tal como aquí se usa, se refiere a los materiales en los que la porción hidrocarburo de la molécula tiene un peso molecular del orden de 300 a 1.000 aproximadamente. Preferiblemente, este peso molecular es del orden de 370 a 700 aproximadamente. Estos ácidos sulfónicos solubles en aceites pueden ser ácidos sulfónicos sintéticos o los denominados ácidos sulfónicos de caoba o naturales. El término "ácidos sulfónicos de caoba" se supone será bien entendido, puesto que ha sido ampliamente descrito en la literatura. El término "ácidos sulfónicos sintéticos" se refiere a los materiales que se preparan por sulfonación de materiales hidrocarburos que se preparan sintéticamente. Los ácidos sulfónicos sintéticos pueden derivar de hidrocarburos alquílicos o alcarilos. Además, pueden derivar de hidrocarburos dotados de grupos cicloalquilos (es decir, nafténicos) en las cadenas laterales fijadas al anillo bencénico. Los grupos alquilos de los hidrocarburos alcarilos pueden ser cadenas rectas o
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



ramificadas. El radical alcarilo puede derivar del benceno, tolueno, etil-benceno, isómeros xilenos o naftaleno.

Un ejemplo de material hidrocarburo que ha sido particularmente útil en la preparación de ácidos sulfónicos sintéticos, es un material conocido por postdodecilbenceno.

5. El postdodecilbenceno es un producto residual de la fabricación de dodecilbenceno. Los grupos alquilo del postdodecilbenceno son de cadena ramificada. El postdodecilbenceno consta de monoalquilbencenos y dialquilbencenos, en la relación molar aproximada de 2/3, presentando las siguientes propiedades típicas:

	Gravedad específica a 38°C	0,8649
	Peso molecular medio	385
	Porcentaje sulfonatable	88
15.	A.S.T.M. D-158 Engler:	
	Punto de ebullición inicial, °C	341,6
	5 °C	361,1
	50 °C	379,4
	90 °C	404,4
20.	95 °C	412,7
	Punto de ebullición final a 23°C	414,9
	Índice de refracción a 23°C	1,4900
	Viscosidad a:	
	-10°C, centistokes	2800
25.	20°C, centistokes	280
	40°C, centistokes	78
	80°C, centistokes	18
	Punto de anilina, °C	69
	Punto de vertido, °C	31,66

30. Un ejemplo de otro material hidrocarburo particular-

- 9 -
385937



mente útil en la preparación de ácidos sulfónicos sintéticos es un material denominado "alquilato dímero". El "alquilato dímero" tiene un grupo alquilo de cadena larga ramificada.

Descrito brevemente, el alquilato dímero se prepara median-

5. te las siguientes operaciones: (1) dimerización de un adecuado material, tal como poligasolina "Cat"; (2) alquilación de un hidrocarburo aromático con el dímero formado en la operación (1).

10. Preferiblemente, la operación de dimerización utiliza un lodo de alquilación Friedel-Crafts como catalizador. Este procedimiento y el producto resultante se describen en la Patente estadounidense nº 3.410.925.

15. Un ejemplo de otro material hidrocarburo particularmente útil en la preparación de ácidos sulfónicos sintéticos y que puede utilizarse en mi invención, es un material que denomina "residuos NAB". Los residuos NAB son predominantemente hidrocarburos aromáticos di-n-alquílicos en los que los grupos alquilos contienen de 8 a 18 átomos de carbono. Se distinguen principalmente de los anteriores materiales de sulfonación en que son de cadena recta y contienen una gran proporción de material di-sustituído. Un procedimiento de preparación de estos materiales y el resultante producto se describen en la solicitud núm. seriado 529.284, depositada el 23 de febrero de 1966, del mismo concesionario que la presente
20. solicitud. El producto se describe también en la patente estadounidense nº 3.288.716, que se relaciona con un uso adicional del producto, aparte de como material de sulfonación. Otro procedimiento de preparación de un producto di-n-alcarilo se describe en la solicitud número seriado 521.794, de
25. positada el 20 de enero de 1966, del mismo concesionario de
- 30.

385937



la presente solicitud.

Para dar un carácter más completo aún a mi descripción, formarán parte de la misma las solicitudes números seriados 529.284 y 521.794 y la patente nº 3.410.925.

5. Los ácidos sulfónicos solubles en aceites son preferibles para su uso en mi procedimiento.

Además de los ácidos sulfónicos derivados del material hidrocarburo anteriormente descrito, ejemplos de otros ácidos sulfónicos adecuados incluyen los siguientes:

10. ácido naftaleno-sulfónico mono- y poli-céreo-sustituído, ácido dinonil-naftaleno-sulfónico, ácido difenil-éter-sulfónico, ácido naftaleno-disulfuro-sulfónico, ácido dicetil-triantreno-sulfónico, ácido dilauril-beta-naftol-sulfónico, ácido dicapril-nitronaftaleno-sulfónico, ácido parafino-céreo-sulfónico saturado,
15. ácido parafino-céreo-sulfónico hidroxí-sustituído, ácido tetraamileno-sulfónico, ácido parafino-céreo-sulfónico mono- y poli-clorosustituído, ácido nátriosoparafino-céreo-sulfónico; ácido sulfónico cicloalifático, tal como ácido lauril-ciclohexil-sulfónico; ácido cicloexil-sulfónico mono- y poli-céreo-sustituído; etc.
- 20.

- Adecuados ácidos carboxílicos que pueden usarse en la preparación de la dispersión coloidal usada como material inicial, incluyen ácidos nafténicos, tales como los ácidos ciclopentano-monocarboxílicos sustituidos, los ácidos ciclohexano-monocarboxílicos sustituidos y los ácidos monocarboxílicos policíclicos alifáticos sustituidos, que contienen por lo menos 15 átomos de carbono. Ejemplos específicos incluyen a los ácidos cetil-ciclohexano-carboxílicos, ácidos dioctil ciclopentano-carboxílicos, ácidos dilauril-decahidronaftaleno
- 25.
30. y estearil-octahidro-indeno carboxílicos y similares, así co-

385937



mo sales de los mismos, solubles en aceites. Adecuados ácidos grasos solubles en aceites son los que contienen por lo menos 8 átomos de carbono. Para producir el objeto de esta invención en forma líquida, prefiero ácidos grasos que sean

5. líquidos a temperaturas ambientes, hasta unos 15°C aproximadamente. Ejemplos específicos incluyen, al ácido 2-etil-hexanoico, ácido pelargónico, ácido oleico, ácido palmitoleico, ácido linoleico y ácido ricinoleico. Son particularmente adecuadas mezclas naturales de ácidos grasos predominantemente

10. insaturados, tales como ácidos grasos de taloil. Ejemplos de ácidos grasos de taloil comercialmente obtenibles, incluyen a los "Crofatols", obtenibles en la Crosby Chemical Company y los "Acintols", obtenibles en la Arizona Chemical Company.

Aunque en general puede usarse casi cualquier metal para formar el sulfonato metálico soluble en aceites o el carboxilato metálico soluble en aceites, desde un punto de vista comercial el metal queda restringido a los metales alcalinos y alcalino-térreos, siendo preferible el bario.

15.

Las aminas adecuadas para formar la sal amina del ácido sulfónico o ácido carboxílico, son las que tienen por lo menos un átomo de hidrógeno fijado al nitrógeno. Esto restringe las aminas a las primarias y secundarias. Además, la amina deberá tener un peso molecular de 100 por lo menos aproximadamente, y preferiblemente de 250 por lo menos aproximadamente. Ejemplos de aminas adecuadas incluyen las siguientes: alquilaminas primarias, tales como n-octilamina; alquilaminas secundarias, tales como di-n-butilamina; poliaminas, tales como hexametileno-tetramina; aminas primarias terciarias, tales como amina terc-octílica; diaminas N-alquil-

20.

25.

30. trimetilénicas, en las que los grupos alquilo derivan de un

385937



- propileno, ésteres de ácido dicarboxílico y ésteres de fósforo; aceites lubricantes hidrocarburos sintéticos, tales como dialquilbencenos, difenilalcaños, tetrahidronactalenos alquilados y mezclas de estos materiales; aceites vegetales,
5. tales como aceite de maíz, aceite de semilla de algodón y aceite de castor; y aceites animales, tales como de manteca de cerdo y de esperma. De los diluentes no volátiles anteriormente descritos, los aceites lubricantes minerales y los sintéticos se consideran los más adecuados, siendo preferi-
10. bles los aceites lubricantes minerales.

Para hacer más completa mi descripción, se muestran seguidamente los valores de gravedad A. P. I. y destilación para dos adecuadas corrientes de hidrocarburos de refinería que hierven a 160°C y superiores temperaturas.

15.	<u>Disolvente Stoddard</u>	<u>Combustible diesel nº 2</u>
	Gravedad	
	A. P. I. 2	48
		36
	Punto de ebullición	
	inicial	160°C
		191
20.	10%	168
	50%	177
	90%	191
		302
	Punto de ebullición	
	final	210
		329

25. Adecuados compuestos báricos básicos a utilizar en la invención, incluyen al óxido bórico y al hidróxido bórico, siendo preferible el primero. Como probablemente una solución del compuesto bórico básico en el alcohol incluye algún alcoholato bórico formado in situ, se comprenderá que
30. el término compuesto bórico básico incluye a éstos materiales.

385937

26



Los alcoholes adecuados en mi procedimiento son aquéllos en los que el compuesto bórico básico tiene una solubilidad apreciable. Hemos comprobado que los alcoholes adecuados son los siguientes: alcoholes monohídricos alifáticos que tienen de 1 a 5 átomos de carbono y alcoholes éteres que contienen 3 ó 4 átomos de carbono.

Ejemplos específicos de adecuados alcoholes incluyen al metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, pentanoles, metoxi-etanol, etoxi-etanol y metoxi-isopropanol.

Los alcoholes más adecuados para su utilización en el procedimiento son el metanol, metoxi-etanol y etoxi-etanol.

La concentración del compuesto bórico básico en el alcohol puede variar dentro de una amplia gama. Generalmente, es preferible usar una solución que tenga una concentración próxima a la solubilidad máxima en el particular alcohol usado, puesto que se requiere menos almacenamiento. Cuando se usan los alcoholes alifáticos primarios, es particularmente deseable utilizar una solución aceptablemente concentrada, puesto que aquéllos no pueden usarse como disolvente para el procedimiento. La solubilidad máxima del óxido bórico en los alcanoles inferiores es aproximadamente del 18,5% en peso, expresado como bario. Generalmente, cuando se usan estos alcoholes, la proporción preferida de óxido bórico corresponde al 12-16% en peso aproximadamente de bario.

La solubilidad del óxido bórico en los alcoholes ésteres es superior a la obtenible en los alcoholes alifáticos primarios. La máxima solubilidad es del 30,5% en peso aproximadamente, como bario. Generalmente, cuando se usan los alcoholes éteres, es preferible que tengan una concentra-

385937



ción en bario del 19 al 25% en peso aproximadamente.

Por alguna razón, es deseable un disolvente para el procedimiento de la invención. Un requisito principal del disolvente para el procedimiento es que tenga un punto de ebullición inferior a 150°C, que es la temperatura máxima usada

- 5. Ejemplos de adecuados disolventes para el procedimiento incluyen al nafta de petróleo, hexano, heptano, octano, benceno, tolueno, xileno y los alcoholes éteres anteriormente definidos. A este respecto, es interesante el
- 10. que los alcoholes alifáticos primarios inferiores no sean adecuados para su uso como disolvente para el procedimiento, en el mío.

Proporciones de los materiales usados

- 15. Las proporciones de agente dispersante soluble en aceites, diluyente no volátil y compuesto bórico básico se muestran en la siguiente tabla, en partes en peso.

	<u>Adecuadas</u>	<u>Preferidas</u>
Agente dispersante	5 - 55	10 - 30
Diluyente no volátil	15 - 85	20 - 70
20. Compuesto básico (como bario)	10 - 55	20 - 40

- 25. La proporción de disolvente para el procedimiento es por lo menos del 40% en peso aproximadamente, y preferiblemente del 80% en peso de la proporción combinada de agente dispersante, diluyente no volátil y solución alcohólica de compuesto básico bórico. Ordinariamente, la proporción superior de disolvente para el procedimiento, sobre la misma base, es inferior al 110% en peso, Pueden emplearse proporciones superiores a la indicada, pero de ordinario no son económicamente factibles. Expuesto de otra manera, la proporción de disolvente para el procedimiento es por lo menos de
- 30.

385937



4 partes aproximadamente y de 7 partes por lo menos preferiblemente, en peso, por parte de compuesto básico total (como bario) usado. Generalmente, la proporción superior de disolvente para el procedimiento, determinada sobre esta base últimamente definida, es inferior a 9 partes.

La proporción de agua empleada es cuestión de cierta importancia, dependiendo en cierto modo de la proporción de bario añadida inicialmente a la mezcla (la proporción de bario añadida inicialmente se expone en "Condiciones del procedimiento"). Una proporción adecuada de agua es de 0,25 a 3,00 moles aproximadamente por mol de exceso (sobresaturación) de bario añadido. Preferiblemente, la proporción de agua será de 0,40 a 1,6 moles aproximadamente, sobre la misma base. En general, si se usa una cantidad excesivamente reducida de agua, el producto final resultará viscoso o semi-sólido, conteniendo a veces partículas de gel o presentando un elevado contenido en sedimentos residuales y agua. Por otra parte, si se emplea demasiada agua, el producto se presenta ordinariamente turbio, con una elevada proporción de sedimentos residuales y agua.

Producto obtenido por mi invención

Como se indica anteriormente, el producto de mi invención tiene un número básico muy elevado, al tiempo que sigue siendo fluido a temperaturas ambientes. Esto se considera como una característica desusada cuando el producto utiliza un diluyente no volátil que hierve al nivel de los aceites lubricantes. Más específicamente, el producto de mi invención tiene adecuadamente un número básico acético de 140 por lo menos y más adecuadamente de 150 por lo menos y preferiblemente de 180 por lo menos. Expresado como relación metá-

385937

26



lica, mi producto puede tener una relación metálica de 5:1 por lo menos, siendo ordinariamente superior. Además, dicho producto puede tener un número básico de 140 por lo menos, al tiempo que presenta siempre una viscosidad inferior a 1.600

5. centistokes a 37,7°C, más generalmente inferior a 800 centistokes a 37,7°C y con frecuencia inferior a 400 centistokes a 37,7°C. En muchos casos, el producto de mi invención puede tener un número básico de 180 por lo menos, al tiempo que presenta una viscosidad inferior a 1600 centistokes a 37,7°C.

10. Además de las propiedades indicadas anteriormente, el producto de mi invención es claro (es decir, transmite la luz directa) y presenta un buen ensayo de sedimentos residuales y agua (es decir, no ofrece ningún sedimento al diluirse en nafta de petróleo).

15. Condiciones del procedimiento

En una forma de realización del procedimiento de mi invención, se forma una mezcla del agente dispersante soluble en aceites, diluyente no volátil, disolvente para el procedimiento y agua. Cuando se usa una solución alcohólica monohídrica alifática de compuestos báricos básicos, preferiblemente el agua no se añade a la mezcla inicial hasta después de calentarse. Cuando se sigue el procedimiento últimamente mencionado, la temperatura de la mezcla en el momento de la adición del agua carece de importancia. De ordinario, es más inconveniente añadir el agua antes de dejar enfriarse a la mezcla.

30. A esta se añade la solución alcohólica de compuesto bárico básico. La proporción de esta solución añadida en este momento es crítica, para obtener un producto de calidad. Más específicamente, es la proporción de bario añadida lo que



385937

- tiene importancia. Como se indica anteriormente, la concentración del compuesto bórico básico en el alcohol puede variar. Calculado sobre la base de las necesidades totales de bario, la proporción que se añade adecuadamente es del 55 a
5. menos del 90% aproximadamente y mejor aún del 60 a menos del 80%, preferiblemente del 65 al 75%. Esto puede ilustrarse como sigue. Suponiendo que se desea un número básico de 180, se conoce el peso equivalente del ácido sulfónico (agente dispersante) y se usa una solución metoxi-etanólica de BaO
10. que contiene un 24,0% en peso de Ba. Se calcula la proporción de bario requerida para neutralizar el ácido sulfónico y proporcionar un número básico de 180. Entonces, preferiblemente, la proporción de solución añadida inicialmente contiene del 65 al 75% aproximadamente de la cantidad total
15. necesaria.

- La necesidad de controlar la proporción de bario que se añade a la mezcla inicial, puede explicarse como sigue. Cuando la proporción de bario es inferior al 55% aproximadamente, se obtiene un producto que es viscoso, contiene
20. visibles partículas de gel y presenta un elevado valor de sedimentos residuales y agua. En el extremo superior de la gama de valores, la proporción que puede añadirse es afectada por el "porcentaje activo" del agente dispersante y el número básico del producto. Además, la proporción en el nivel superior de la gama de valores es más crítica cuando se
25. usa una solución alcohólica monohídrica alifática de compuesto bórico básico. Cuando se emplea una solución alcohólica etérea de compuesto bórico básico, la proporción de este material que se añade inicialmente, deberá ser inferior al 90%
30. aproximadamente, cuando se prepara un producto de elevado

385937



número básico. Cuando se utiliza una solución alcohólica monohídrica de compuesto bárico básico y cuando se está preparando un producto de elevado número básico, la proporción del bario en la solución alcohólica deberá ser inferior al 80% aproximadamente de las necesidades. La adición del 65 al 75% aproximadamente del compuesto bárico, en solución alcohólica, es preferible puesto que puede emplearse cualquier tipo de alcohol, puede prepararse un producto de elevado número básico y es posible una amplia

5. latitud en las otras variables. El uso de una proporción de bario superior a las anteriormente definidas tiene por resultado un producto turbio, opaco y de un elevado contenido en sedimentos residuales y agua.
- 10.

- Luego se calienta la mezcla a una temperatura del orden de 75 a 95°C aproximadamente. En algunos casos, como se indica anteriormente, el agua se añade después de agregar la solución alcohólica de compuesto bárico básico.
- 15.

- En este punto, la mezcla se carbonata, preferiblemente mediante insuflado con CO_2 . El grado de carbonatación en esta primera operación de carbonatación es importante, en el sentido de que aquélla no debe avanzar por encima del 100% aproximadamente. Un medio de controlar el grado de carbonatación consiste en emplear una proporción calculada para producir aproximadamente un 100% de carbonatación del bario "libre" presente (por bario "libre" se entiende aquél que no está asociado al agente dispersante). Otro medio consiste en carbonatar la mezcla hasta acidificarla según el indicador de alfa-naftol-benceína (que tiene un pH de 8 a 8,2). Cuando se emplea este último método, ha de observarse estrechamente la carbonatación, de manera que pueda interrumpirse inmediatamente des-
- 20.
- 25.
- 30.

385937



pués de que el indicador muestra que la mezcla es ácida. Generalmente, es preferible una ligera subcarbonatación (por ejemplo, del 85 al 99%) a una sobrecarbonatación, puesto que en algunos casos la sobrecarbonatación causa

5. turbidez en el producto final. La temperatura de la mezcla durante la carbonatación es importante. Adecuadamente, la temperatura durante esta primera carbonatación será de 75 a 95°C aproximadamente y preferiblemente de 85 a 92°C.

Tras el completamiento de la primera carbonatación, se agrega solución alcohólica adicional de compuesto

10. bórico básico. La proporción añadida es el resto de las necesidades para producir el deseado número básico.

Los materiales volátiles presentes en la mezcla se separan por calentamiento. Cuando la temperatura del

15. contenido del recipiente de reacción alcanza los 115°C aproximadamente, puede iniciarse el insuflado con CO₂ (generalmente, este insuflado se inicia cuando la temperatura es del orden de 115 a 140°C). El calentamiento y el insuflado con CO₂ se continúan simultáneamente hasta separarse los

20. materiales volátiles. La temperatura final no es crítica. Como práctica habitual, yo caliento generalmente a una temperatura de 150°C del recipiente. El insuflado con CO₂ se continúa de ordinario durante algún tiempo a la temperatura final. La finalidad de esto es asegurar una completa carbonatación del bario y no se considera de ninguna importancia en mi procedimiento (la sobracarbonatación no es nociva

25. en esta etapa de mi procedimiento).

En algunos casos es beneficioso realizar en mi procedimiento una destilación con vapor de agua, preferiblemente

30. de manera simultánea con la carbonatación. Más preferible-

385937



mente, la destilación con vapor de agua se realiza a una temperatura superior a unos 140°C. Por ejemplo, he observado que en ocasiones el producto es ligeramente viscoso cuando he empleado una proporción inferior (por ejemplo, del 55 al 64% de las necesidades) de la solución alcohólica. En muchos casos, unas simultáneas operaciones de destilación con vapor de agua e insuflado con CO₂ proporciona un producto claro y translúcido. Por otra parte, cuando la proporción de solución alcohólica de BaO se encuentra en el nivel superior (por ejemplo, más del 80%), la destilación con vapor de agua empeora al producto. En otras palabras, un producto turbio se torna más turbio aún.

Para describir más claramente la naturaleza de la presente invención y sus ventajas, se hará seguidamente referencia a ciertas versiones específicas que ilustran la flexibilidad del procedimiento aquí descrito. Sin embargo, debe entenderse claramente que esto se hace exclusivamente a modo de ejemplo y que no deberá considerarse como limitación sobre el espíritu y ámbito de las adjuntas reivindicaciones.

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra una preparación de laboratorio usando las condiciones preferidas y solución metoxi-etanólica de óxido bórico.

<u>Materiales</u>	<u>Gramos</u>
Acido sulfónico "A" ^{XX}	931
Acido sulfónico "B" ^{XX}	237
Aceite pálido 100	793
30. Metosi etanol	2.500
Agua	75
Solución metoxi-etanólica de BaO (24,4% Ba)	2.340 (1.800 ml.)

385937



*Este ácido derivó de un monoalquilbenceno de cadena larga, preparado mediante alquilación de benceno con una alfa-olefina. Presentaba el siguiente análisis:

	Acidez total, miliequivalentes/gramo	0,503
5.	Acidez sulfónica, miliequivalentes/gramo	0,498
	No volátiles, % en peso	42,1
	Peso combinado (como RSO_3H)	500

10. **Este ácido derivó de un "residuo blando", es decir, el producto residual resultante de la alquilación de benceno con una parafina clorada. El "residuo blando" contiene una mayor parte de dialquilbenceno, con la presencia de difenilalcanos y otros compuestos. Presentaba el siguiente análisis:

	Acidez total, milieq/g.	0,740
15.	Acidez sulfónica, milieq./g.	0,729
	No volátiles, % en peso	44,2
	Peso combinado (como RSO_3H)	451

Procedimiento

20. Todos los materiales, a excepción de la solución metoxi-etanólica de BaO, se añadieron a un matraz de reacción de 12 litros. Mientras se empleaba una agitación mecánica, se calentó el contenido del matraz a 45-50°C. Luego se añadieron 1.350 ml. (75% de las necesidades totales) de la solución metoxi-etanólica de BaO, durante un período

25. de 1 hora. Al completarse la adición, se agitó la mezcla durante 1 hora. Luego se calentó dicha mezcla a una temperatura de recipiente de 90°C, separándose por arriba los materiales volátiles. Luego se carbonató la mezcla con CO₂ gaseoso (~ 1.400 ml/minuto durante 50 minutos) hasta

30. acidificarse la mezcla según un indicador de alfa-naftol-



benceína. En este punto se añadió el resto (450 ml) de la solución metoxi-etanólica de BaO. Se separaron los disolventes mediante calentamiento a una temperatura de recipiente de 150°C. Cuando la temperatura alcanzó 120°C, se inició el insuflado con CO₂ (150 ml/minuto). Cuando la temperatura alcanzó los 150°C, se continuó el insuflado con CO₂ durante 1 hora. El producto, que pesaba 2124 g. era brillante y fluido a temperatura ambiente. Presentaba el siguiente análisis:

	Número básico (acético)	193
10.	% de sedimentos residuales y agua*	0,01
	Densidad, g/ml	1,272
	% de Ba (calculado a partir de la carga de Ba y del peso del producto)	26,8
	% de sulfonato de Ba (calculado a partir del análisis de ácido sulfónico y del peso del producto)	16,7

*Usando un procedimiento sustancialmente igual a

15. ASTM-D-1796-62.

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la necesidad de controlar la proporción de solución alcohólica de BaO inicialmente añadida. Se efectuaron una serie de pruebas utilizando proporciones variables de la solución alcohólica de BaO en la adición inicial.

Se emplearon los siguientes materiales y proporciones en todas las pruebas:

	Acido sulfónico "A"*	93,1
25.	Acido sulfónico "C"***	28,9
	Aceite pálido 100	81,0
	Metoxi-etanol	325

385937



*Igual que en el ejemplo 1:

**Similar al ácido sulfónico "B". Era un "residuo NAB" destilado, como se describe en la solicitud número seriado 529.284 y en la patente estadounidense nº 3.288.716.

5. Se empleó una solución metanólica de BaO que contenía un 14,8% en peso de Ba.

El procedimiento usado fue sustancialmente igual al del ejemplo 1, con la excepción de que el agua se añadió a 90°C.

10. La siguiente table (nº I) muestra los otros materiales, con proporciones, condiciones de reacción y propiedades de los productos. El término "relación BI" significa la relación de intermedio bórico añadido. Por ejemplo, "75/25" significa que inicialmente se añadió un 75% de la solución
15. alcohólica de óxido bórico.

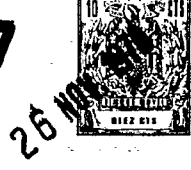
Tabla I, a continuación:

TABLA I

<u>Operación</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>
<u>Materiales</u>						
Agua, ml.	6,0	6,0	6,0	4,5	8,5	12,0
BaO metanólico, ml.	384	3.840	3.560	384	384	384
<u>Condiciones</u>						
Relación BI	80/20	75/25	73/27	80/20	65/35	50/50
Número básico - objetivo	205	205	195	205	205	205
Moles Ba (1)	0,380	3,80	3,49	0,380	0,380	0,380
Moles agua	0,333	3,33	3,33	0,25	0,472	0,666
Relación agua/Ba	0,88	0,88	0,95	0,66	1,24	1,75
<u>Producto</u>						
Aspecto, temperatura ambiente	Turbio (flúido)	Brillante (flúido)	Brillante (flúido)	Ligeramente turbio (flúido)	Brillante (flúido)	Brillante (viscoso)
Sedimentos residuales y agua, %	5,6	0,20	0,06	4,1	0,05	---
Número básico (acético)		206				

(1) Exceso moles(sobrebasisificación) Ba.

385937



385937



Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra el efecto de añadir variables proporciones de solución alcohólica de BaO a la mezcla inicial. Se emplea un ácido sulfónico diferente al del ejemplo 2.

5.

Materiales

Se emplearon los siguientes materiales en ambas pruebas de este ejemplo:

	<u>gramos</u>
Acido sulfónico "D"*	112,5
10. Aceite pálido 100	87,0
*Acido sulfónico derivado de un residuo "NAB".	

Específicamente era un producto residual sin destilar, procedente de la producción de "Nalkylene" 500.

Procedimiento

15.

El procedimiento usado fué sustancialmente igual al del ejemplo 1.

La siguiente tabla (II) muestra los otros materiales empleados, las condiciones de reacción y las propiedades del producto.

20.

TABLA II

<u>Operación</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
<u>Material</u>		
Metoxi-etanol, g.	250	306,3
Agua, ml.	6,0	6,1
25. Solución metoxi-etanólica de BaO (24,2% Ba), g(ml)	232(180)	232(180)
Relación B I	100/0	75/25
Temperatura de carbonatación, °C		
Primera	90	90
Segunda	120	140

385937



Tabla II (continuación)

	<u>A</u>	<u>B</u>
<u>Producto</u>		
% Ba, objetivo	25	25
5. Aspecto	Muy turbio	Brillante y flúido
Número básico (acético)		189
% Ba, efectivo (peso)		26,3

Ejemplo 4:

Este ejemplo ilustra el uso de una sal amina de un ácido sulfónico en combinación con la adición de proporciones variables de una solución metoxi-etanólica de BaO a la mezcla inicial.

Materiales

Se emplearon los siguientes materiales en todas las operaciones de este ejemplo.

	<u>Gramos</u>
Acido sulfónico "D" [*]	69,5
Aceite pálido 100	87,0
Metoxi-etanol	306,3
20. Amina ^{**}	14,5
Agua, ml.	7,5

^{*}Igual que en el ejemplo 3.

^{**}"Armeen" T (amina grasa primaria saturada, peso molecular 263 aproximadamente, obtenible en armour and Co.)

Procedimiento

El procedimiento usado fue sustancialmente igual al del ejemplo 1.

La siguiente Tabla (III) muestra los otros materiales usados, las proporciones, condiciones de reacción

y propiedades de los productos.

TABLA III

<u>Operación</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>
<u>Material</u>					
Solución metoxi-etanólica de BaO (24,2% Ba.) (gramos-ml.)	286-220	286-220	286-220	286-220	286-220
% Volumen, primera adición	61	71	75	75	82
Temperatura carbonatación, °C					
Primera	90	90	90	90	90
Segunda	150	150	150	140	150
<u>Producto</u>					
% Ba, objetivo	30	30	30	30	30
Aspecto	Líquido viscoso	Líquido viscoso	Flúido Brillante	Flúido brillante	Flúido opaco

Número básico (acético)

236 238

% Ba, efectivo (peso)

29,5 29,6

385937



385937



Ejemplo 5

Este ejemplo muestra la posibilidad de usar una variedad de ácidos sulfónicos en el procedimiento de mi invención. Los ácidos sulfónicos empleados en las opera-

5. ciones de este ejemplo fueron los siguientes:

Acido sulfónico A - igual al del ejemplo 1.

Acido sulfónico B - igual al del ejemplo 2.

Acido sulfónico E - una mezcla de un 70% de ácido sulfónico de alquilato dímero, anteriormente descrito, y un 30% de ácido sulfónico derivado de "residuos NAB", similar al ácido sulfónico C del ejemplo 2.

Acido sulfónico F - derivado de "residuos NAB", similar al ácido sulfónico C del ejemplo 2.

Acido sulfónico G - derivado del alquilato dímero.

15. Las propiedades de los ácidos sulfónicos A y B se indican en el ejemplo 1.

Las propiedades de los ácidos sulfónicos C, D y E se muestran seguidamente.

Acido sulfónico nº	C	D	E
20. Acidez total, milieq./g.	0,597	0,654	0,664
Acidez sulfónica, milieq./g.	0,569	0,636	0,626
No volátiles, % en peso	44,2	27,8	39,3
Peso combinado (como RSO_3H)	445	443	457.

25. El procedimiento fue sustancialmente igual al del ejemplo 1. Tal como en este ejemplo, se añadió a la mezcla inicial un 75% de las necesidades totales de solución de BaO. La cantidad total de solución metoxietanólica añadida fue de 234 g (180 ml) en todas las operaciones.

TABLA IV

Operación nº	A	B	C	D	E
<u>Materiales</u>					
Acido sulfónico A, g.		93,1			
Acido sulfónico B, g.	94,3	23,7			
Acido sulfónico C, g.			122,2		
Acido sulfónico D, g.				110,0	
Acido sulfónico E, g.					116,2
Aceite pálido 100	89,7	79,3	73,3	96,3	84,0
Metoxi-etanol	250	250	250	250	250,0
Agua, ml.	7,5	7,5	7,5	4,5	7,5
<u>Producto</u>					
Aspecto	Flúido brillante	Flúido brillante	Flúido brillante	Flúido brillante	Flúido brillante
Producto crudo, g.	208,2	207,9	212,0	213,2	213,0
Número básico, acético	196	199	200	192	--
Sedimentos residuales y agua	vestigios	0,05	vestigios	0,60	3,0
Viscosidad, a 98,8°C, cestistokes	13,31	19,2	36,89	32,66	--

385937



385937

26



Ejemplo 6

Este ejemplo muestra (1) el uso de una mezcla de ácido sulfónico y ácido graso de taloil y (2) el efecto de variables proporciones de agua.

5. Se usaron los siguientes materiales en todas las operaciones:

	<u>Gramos</u>
Acido sulfónico "D", g.(1)	69,5
Aceite pálido 100, g.	87,0
10. Metoxi-etanol, g.	250
Aceite graso de taloil (2)	14,5 (3)
Solución metoxi-etanólica de BaO (24,4% Ba). g.(ml)	234 (180)

(1) Igual que en el ejemplo 3.

(2) Crofamol 5, obtenible en la Crosby Chemical Co.

15.

(3) Con la excepción de la operación E, en la que se emplearon 10 g. de ácido graso de taloil y 4,5 g. de una diamina n-alquil-trimetilénica, obtenible en Armour and Co.

20. El procedimiento fue sustancialmente igual al del ejemplo 1, añadiéndose un 75% de la solución de BaO a la mezcla inicial. La temperatura de carbonatación fué igual en todas las operaciones: 90°C en la primera carbonatación y 120°C en el comienzo de la segunda. La proporción de CO₂ fué igual en todas las operaciones.

25. La siguiente Tabla (V) muestra las proporciones de agua usadas y el aspecto y análisis de los productos.

TABLA V

<u>Operación</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>
Agua, ml.	4,0	6,0	8,0	10,0	4,5
Moles agua/mol Ba.	0,54	0,80	1,08	1,33	0,60
<u>Producto</u>					
Aspecto	Flúido brillante	Flúido brillante	Flúido brillante	Flúido brillante	Flúido brillante
<u>Análisis</u>					
Número básico (acético)	--	198	204	--	204
Viscosidad, 98,8°C, centistokes	30,07	18,22	20,35	86,01	16,01
% sedimentos residuales y agua	0,02	0,05	0,03	0,03	0,02

385937



38593726



Un examen de los datos de la Tabla V indica que la proporción óptima de agua parece ser de 0,80 a 1,08 moles de H₂O/mol Ba. La viscosidad es la más baja en este punto. El nivel de sedimentos residuales y agua no parece ser afectado.

5.

Ejemplo 7

Este ejemplo muestra el procedimiento de mi invención en el que se emplea una triple adición de la solución alcohólica de BaO. En otras palabras, muestra que puede añadirse casi un 85% de las necesidades de Ba a 90°C, si la adición y la carbonatación se realizan en dos etapas a 90°C. Con adición y carbonatación en una etapa, nos limitamos a menos del 80% de adición de las necesidades de Ba a 90°C.

10.

Materiales

	Acido sulfónico A (1), g.	93,1
15.	Acido sulfónico B (2), g.	23,7
	Aceite pálido 100, g.	79,3
	Agua, ml.	7,5
	Metoxi-etanol, g.	250

(1) Igual que en el ejemplo 1.

20.

(2) Igual que en el ejemplo 1.

Procedimiento

Los materiales anteriormente enumerados se añadieron a un matraz de reacción de 1 litro. Mientras se empleaba agitación mecánica, se calentó la mezcla a 45-50°C. Seguidamente, se añadieron al matraz de reacción 165 ml. de una solución metoxi-etanólica de BaO (24,4% de Ba), o un 63,5% de las necesidades totales. Se calentó la resultante mezcla a 90°C, tras lo cual se insufló con gas CO₂ hasta acidificarse según indicador de alfa-naftol-benceína. En este punto, se añadieron 55 ml (21,1%) de la solución metoxi-eta-

25.

30.

385937



nólica de BaO, seguido de insuflado con gas CO₂. Se realizó una tercera adición (40 ml, 15,4%) de la solución metoxi-etanólica de BaO al matraz de reacción, seguido de calentamiento de la masa en reacción a 120°C. Se inició en este punto el insuflado con CO₂. El calentamiento para separar los disolventes y el insuflado con CO₂ se efectuaron corrientemente hasta alcanzarse una temperatura de recipiente de 150-155°C. Mientras se mantenía la temperatura de recipiente a 150°C, se continuó el insuflado con CO₂ durante 30 minutos.

El producto (240,9 g) era brillante y flúido y tenía un número básico acético de 257.

Ejemplo 8

Este ejemplo ilustra el efecto de la destilación con vapor de agua como operación final en el procedimiento de mi invención. Por razones de conveniencia, se empleó una destilación simulada con vapor de agua. Esta destilación simulada se realizó añadiendo agua al material y calentando a 150°C.

Operación A

En esta operación se trató el producto "A" de la tabla III. En el procedimiento usado para preparar este producto particular, se añadió inicialmente un 61% de las necesidades totales de bario. El producto era originalmente muy viscoso y con aspecto de gel. Se trató añadiendo 2,0 ml de agua a gotas, mientras se insuflaba al mismo tiempo con CO₂ (temperatura: 150°C). El material se tornó totalmente flúido, tras lo cual se insufló con CO₂ durante 30 minutos adicionales. El producto era brillante y flúido a temperatura ambiente y poseía un contenido de sedimentos residuales y

385937



agua del 0,08%.

Operación B

- En esta operación se trató producto "F" de la Tabla I. En el procedimiento usado para preparar este producto, se añadió inicialmente un 50% de las necesidades totales de bario. Originalmente, el producto era muy viscoso. Se trató añadiendo 3,0 ml de agua a gotas, mientras se insuflaba con CO₂ (temperatura: 150°C). El producto se tornó fluido y se insufló con CO₂ durante 15 minutos adicionales.
5. El producto final era fluido, pero contenía partículas sólidas. Poseía un contenido en sedimentos residuales y agua del 36%.
- 10.

Operación C

- Se trató en esta operación producto "D" de la Tabla I. En el procedimiento usado para preparar este producto, se añadió inicialmente un 80% de las necesidades totales de bario. El producto sin tratar tenía una ligera turbidez y un contenido en sedimentos residuales y agua del 4,1%. Se trató el producto añadiéndolo a un matraz de reacción y calentando a 150°C. Al matraz se agregaron 2,0 ml de agua a gotas, mientras se insuflaba con CO₂. Trás completarse la adición de agua, se insufló el producto con CO₂ durante 30 minutos adicionales. El producto tratado presentaba turbidez y un contenido en sedimentos residuales y agua del 5,8%.
- 15.
- 20.
- 25.

Ejemplo 9

- Este ejemplo ilustra una preparación a escala de planta industrial usando las preferidas condiciones del procedimiento y una solución metanólica de BaO con un número básico acético de 122,7.
- 30.

38593726



El agente dispersante era una mezcla 60/40 de ácidos sulfónicos "A" y "B" que se describen en el ejemplo 1.

El ácido combinado presentaba el siguiente análisis:

	Acidez total, milieq/g.	0,505
5.	Acidez sulfónica, milieq./g.	0,477
	No volátiles, % en peso.	34,1
	Peso combinado (como RSO_3H)	470

Se añadieron los siguientes materiales al recipiente de reacción:

10.	Acido sulfónico	13,366 litros
	Aceite pálido 100	7.105,4 litros
	Metoxi-etanol	23.160 litros

Después de calentar la mezcla a 44,4°C, se añadieron 17.388 de la solución metanólica de BaO al recipiente de reacción, mientras se mantenía la temperatura entre 44,4 y 47,7°C. Después de mezclar por completo los materiales en el reactor, se transfirió la masa de reacción a un alambique (unidad de destilación equipada con medios de mezclado mecánico) y se retiraron por arriba los materiales volátiles a una temperatura de 90,5°C. Luego se añadió al alambique agua (453 litros). A esto siguió el insuflado de la masa en reacción con CO_2 , a razón de $13,6 \pm 0,45$ Kg/minuto, durante 54 minutos, mientras se mantenía la masa de reacción a 90,5-93,3°C (esta proporción de CO_2 fue suficiente para convertir del 90 al 100% del exceso de bario presente en carbonato bórico).

Luego se añadieron al alambique 5395 litros de la solución metanólica de BaO (el resto de las necesidades totales). Se calentó el contenido del alambique a 118,3°C, separando los materiales volátiles. Se inició el insuflado con CO_2 en este punto y se continuó mientras se incrementaba la temperatura

385937



- a 148,8°C. Luego se insufló el producto con CO₂ (6,8 Kg/minuto) durante unas 2 horas, mientras se mantenía la temperatura de recipiente a 148,8-157,2°C. Durante este período de 2 horas, se trató también el producto con vapor de agua.
5. Este tratamiento con vapor de agua se realizó introduciendo dicho vapor durante un período de 1 a 5 minutos con intervalos de 15 a 30 minutos (el tiempo de tratamiento total con vapor de agua fué de 14 minutos). Luego se insufló el producto con gas nitrógeno durante 1 hora a 148,8-154,4°C. Seguidamente se transfirió el producto a su almacenamiento,
10. mientras la temperatura era de 132,2°C.

El producto era brillante y flúido y presentaba el siguiente análisis:

	Número básico (acético)	166
15.	% activo	17,4
	% Barium	22,4

Ejemplo 10

- Este ejemplo ilustra una preparación de laboratorio de una dispersión altamente básica que contiene bario, en la que el diluyente no volátil fue disolvente Stoddard.
- 20.

	<u>Materiales</u>	<u>Cantidad</u>
	Acido sulfónico "A" [‡]	62,5 gramos
	Acido sulfónico "B" ^{‡‡}	42,1 gramos
25.	Disolvente Stoddard	250 gramos
	Metoxi-etanol	325 gramos
	Agua	7 ml.
	Solución metanólica de óxido bórico (14,8% en peso de Ba)	340 ml.

[‡]Solución en hexano de un ácido sulfónico prepa-

385937



rado a partir de un monoalquilbenceno de cadena larga, que se preparó mediante alquilación de benceno con una alfa-olefina. La solución presentaba el siguiente análisis:

	Acidez total, milieq./g.	0,591
5.	Acidez sulfónica, milieq./g.	0,535
	No volátiles, % en peso	35,7
	Peso combinado (como RSO ₃ H)	500

***Solución en hexano de un ácido sulfónico preparado a partir de un alquilato de "residuos blandos"

10. (este término se describe en el ejemplo 1). La solución presentaba el siguiente análisis:

	Acidez sulfónica, milieq./g.	0,662
	No volátiles, % en peso	38,5
	Peso combinado (como RSO ₃ H)	450

15. Procedimiento

La solución en hexano de ácidos sulfónicos, disolvente Stoddard y metoxi-etanol se añadió a un matraz de reacción de 2 litros. Mientras se empleada agitación mecánica, se calentó la mezcla a 45-50°C, tras lo cual se añadieron 245 ml de la solución metanólica de BaO durante un período de 15 minutos. Se calentó la resultante mezcla a 90°C y se añadió el agua. Mientras se mezclaba, se insufló la mezcla total con gas CO₂ (265 ml/minuto) durante 18 minutos, con la temperatura de la mezcla a 90-92°C. Al final del insuflado con CO₂, se añadieron al matraz de reacción 95 ml de la solución metanólica de BaO (el resto). Se calentó la masa en reacción a 120°C, separando una porción de los materiales no volátiles. Mientras la temperatura era de 120°C, se insufló la mezcla de reacción con gas CO₂ (190 ml/minuto) durante 10 minutos, mientras se mantenía



la temperatura a 120-122°C. Mientras se continuaba el insuflado con CO₂, se calentó la mezcla de reacción a 150°C para separar prácticamente la totalidad de los materiales volátiles. Mientras se mantenía la temperatura a 150°C, se insufló la masa de reacción con gas CO₂ (265 ml/minuto) durante unas 20 minutos. El producto pesaba 192,6 g. y era brillante y flúido a temperaturas ambientes, presentaba el siguiente análisis:

	Número básico (acético)	=	194
10.	Bario, % en peso	=	24 [#]
	Sedimentos residuales y agua	=	0,04
	Viscosidad, a 37,7°C, centistokes	=	19,07
	% activo (sulfonato)	=	23

[#]Efectivo.

15.

Ejemplo 11

Este ejemplo ilustra una preparación de laboratorio de una dispersión altamente básica que contiene bario, en la que el diluyente no volátil era combustible diesel nº 2.

20.	<u>Materiales</u>	<u>Cantidad</u>
	Acido sulfónico "A" [#]	62,5 gramos
	Acido sulfónico "B" [#]	42,1 gramos
	Combustible diesel nº 2	125 gramos
	Metoxi-etanol	325 gramos
25.	Agua	7 ml.
	Solución metanólica de óxido bórico (14,8% en peso Ba)	340 ml.

[#]Los ácidos fueron los mismos del ejemplo 10.

Procedimiento

El procedimiento fué igual al del ejemplo 10, con

385937

26 NOV 1970



la excepción del siguiente cambio menor. Mientras la temperatura era de 150°C, el producto se insufló con gas CO₂ (1000 ml/minuto) durante 30 minutos. El producto pesaba 229,1 g. y era brillante y flúido a temperaturas ambientes.

5. Presentaba el siguiente análisis:

Número básico (acético)	=	165
Bario, % en peso	=	21,5 [*]
Sedimentos residuales y agua	=	0,06
Viscosidad, a 37,7°C, centistokes	=	23,69

10. ^{*}Calculado.

Aunque se han descrito versiones particulares de la invención, se comprenderá naturalmente que aquélla no se limita a tales versiones, puesto que pueden efectuarse muchas modificaciones; por consiguiente, se prevé la cobertura por las adjuntas reivindicaciones de cualquiera de tales modificaciones que entren en el verdadero espíritu y ámbito de la invención.

15.

N O T A

20. La Patente de Invención, que se solicita por veinte años, para España, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA DISPERSION ALTAMENTE BASICA QUE CONTIENE BARIO", con Prioridad de la solicitud de Patente en U. S. A. Serial núm. 68.566, de fecha 31 de Agosto de 1970, según las características esenciales de las siguientes:

25.

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

30. 1ª.- Procedimiento de preparacion de una dispersion altamente básica que contiene bario, dotada de un número básico acético de 140 por lo menos y de una viscosidad inferior a 1.600 centistokes a 37,7°C, cuyo proce-

MCE

385937



dimiento comprende:

(a) la formación de una mezcla consistente esencialmente en:

5. (I) de 5 a 55 partes en peso aproximadamente de agente dispersante soluble en aceites, seleccionado entre el grupo consistente en ácidos sulfónicos, ácidos carboxílicos y sales de los mismos;

10. (II) de 15 a 85 partes en peso aproximadamente de diluyente no volátil, de un punto de ebullición de 160°C y superior;

(III) un disolvente orgánico para el procedimiento, que hierva por debajo de 150°C; y

(IV) agua;

15. (b) la adición a la mezcla de la etapa (a) de una solución alcohólica de compuesto bárico básico, en la que el alcohol se selecciona entre el grupo consistente en alcoholes etéreos que contienen 3 ó 4 átomos de carbono y alcoholes monohídricos alifáticos que contienen de 1 a 5 átomos de carbono, siendo dicha solución alcohólica de compuesto bárico básico de una proporción tal que facilite del 20. 55 a menos del 90% aproximadamente de la proporción total de bario requerida;

25. (c) el paso de CO₂ a través de la mezcla mientras se mantiene la temperatura de la misma al nivel de 75 a 95°C aproximadamente, no siendo la proporción de CO₂ superior al 100% de la proporción requerida para convertir el exceso de compuestos báricos básicos en carbonato bárico;

30. (d) la adición a la mezcla carbonatada de la etapa (c) de una proporción adicional de dicha solución alcohólica de compuesto bárico básico, en la dicha proporción es

MCE

385937



- el resto de las necesidades;
- (e) la separación de materiales volátiles y
 - (f) la carbonatación de la mezcla a temperaturas superiores a la de la primera carbonatación, caracterizándose dicho procedimiento además porque:
5. (1) la proporción de disolvente para el procedimiento en la etapa (a) (III) es por lo menos del 40% en peso aproximadamente, respecto al peso de agente dispersante, diluyente no volátil y solución alcohólica de compuesto bórico básico; y
10. (2) la proporción de agua es de 0,25 a 3,0 moles aproximadamente, por mol de bario sobrebasificador empleado.
15. 2ª.- Procedimiento de preparación de una dispersión altamente básica que contiene bario, según la reivindicación 1ª, en el que el disolvente para el mismo se selecciona entre el grupo consistente en nafta de petróleo, hexano, heptano, octano, benceno, tolueno, xileno y alcoholes etéreos que contengan 3 ó 4 átomos de carbono.
20. 3ª.- Procedimiento de preparación de una dispersión altamente básica que contiene bario, según la reivindicación 2ª, en el que el diluyente no volátil se selecciona entre el grupo consistente en aceites lubricantes minerales y aceites lubricantes sintéticos.
25. 4ª.- Procedimiento de preparación de una dispersión altamente básica que contiene bario, según la reivindicación 3ª, en el que el disolvente para el mismo es metoxi-etanol.
30. 5ª.- Procedimiento de preparación de una dispersión altamente básica que contiene bario, según la reivin-

ME

385937

26



dicación 4ª, en el que la solución alcohólica de compuesto bórico básico es una solución metoxi-etanólica de óxido bórico.

5. 6ª.- Procedimiento de preparación de una dispersión altamente básica que contiene bario, según la reivindicación 5ª, en el que el agente dispersante soluble en aceites es un ácido sulfónico.

10. 7ª.- Procedimiento de preparación de una dispersión altamente básica que contiene bario, según la reivindicación 4ª, en el que la solución alcohólica de compuesto bórico básico es una solución metanólica de óxido bórico.

15. 8ª.- Procedimiento de preparación de una dispersión altamente básica que contiene bario, según la reivindicación 7ª, en el que el agente dispersante soluble en aceites es un ácido sulfónico.

20. 9ª.- Procedimiento de preparación de una dispersión altamente básica que contiene bario, según la reivindicación 8ª, en el que la cantidad de solución metanólica de óxido bórico añadida en la etapa (b) proporciona del 60 a menos del 80% aproximadamente de la proporción total requerida de bario.

25. 10ª.- Procedimiento de preparación de una dispersión altamente básica que contiene bario, según la reivindicación 9ª, caracterizado por presentar la etapa adicional de destilar el producto con vapor de agua.

30. 11ª.- Procedimiento de preparación de una dispersión altamente básica que contiene bario, según reivindicaciones anteriores, cuya dispersión es flúida a temperatura ambiente y presenta un número básico acético de 140 por lo menos, cuyo procedimiento comprende:

ME



385937

26 NOV 1954

(a) la formación de una mezcla consistente esencialmente en:

5. (I) de 10 a 30 partes en peso aproximadamente de un agente dispersante soluble en aceites, seleccionado entre el grupo consistente en ácidos sulfónicos, ácidos carboxílicos, sulfonatos metálicos, carboxilatos metálicos y sulfonatos aminos;

10. (II) de 20 a 70 partes en peso aproximadamente de un diluyente no volátil que tiene un punto de ebullición de 160°C y superior;

(III) un disolvente para el procedimiento, seleccionado entre el grupo consistente en nafta de petróleo, hexano, heptano, octano, benceno, tolueno, xileno y otros alcoholes que contengan 3 ó 4 átomos de carbono; y

15. (IV) agua;

20. (b) la adición a la mezcla de la etapa (a) de una solución alcohólica de óxido bórico, en la que el alcohol es metanol o metoxi-etanol, siendo dicha solución alcohólica de óxido bórico de una proporción tal que facilite del 60%a menos del 80% aproximadamente del bario total requerido para proporcionar el deseado número básico;

25. (c) el paso de CO_2 a través de la mezcla mientras se mantiene la temperatura de la misma a un nivel de 75 a 95°C aproximadamente, no siendo la proporción de CO_2 superior al 100% aproximadamente de la proporción requerida para convertir el exceso de óxido bórico en carbonato bórico;

30. (d) la adición a la mezcla carbonatada de la etapa (c) de una proporción adicional de dicha solución alcohólica de óxido bórico, en la que la proporción es el resto de las necesidades para producir el deseado número básico;

ME

38593726



- (e) la separación de materiales volátiles;
- (f) la carbonatación de la mezcla mientras la temperatura de recipiente se mantiene a un nivel de 115 a 150°C aproximadamente, caracterizándose dicho procedimiento además porque:
5. (1) la proporción de disolvente para el procedimiento en la etapa (a) es por lo menos del 40% en peso aproximadamente, respecto al peso del agente dispersante, diluyente no volátil y solución alcohólica de óxido bórico; y
10. (2) la proporción de agua es de 0,40 a 1,6 moles aproximadamente, por mol de bario sobrebasificador empleado.
15. 12ª.- Procedimiento de preparación de una dispersión altamente básica que contiene bario, según la reivindicación 11ª, en el que el agente dispersante soluble en aceites es un ácido sulfónico.
20. 13ª.- Procedimiento de preparación de una dispersión altamente básica que contiene bario, según la reivindicación 12ª, en el que el aceite diluyente no volátil es un aceite lubricante mineral.
25. 14ª.- Procedimiento de preparación de una dispersión altamente básica que contiene bario, según la reivindicación 13ª, en el que el disolvente para el mismo es metoxi-etanol.
30. 15ª.- Procedimiento de preparación de una dispersión altamente básica que contiene bario, según la reivindicación 14ª, en el que la proporción de solución alcohólica de óxido bórico añadida en la etapa (b) proporciona del 65 al 75% aproximadamente de la proporción total de bario requerida.
- 16ª.- Procedimiento de preparación de una disper-

ME

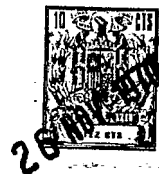
385937



- sión altamente básica que contiene bario, según reivindicación 15ª, en el que la carbonatación de la etapa (c) se realiza mientras se mantiene la temperatura de la mezcla al nivel de 85 a 92°C aproximadamente.
5. 17ª.- Procedimiento de preparación de una dispersión altamente básica que contiene bario, según la reivindicación 16ª, en el que la solución alcohólica de óxido bórico es una solución metanólica de óxido bórico.
10. 18ª.- Procedimiento de preparación de una dispersión altamente básica que contiene bario, según la reivindicación 17ª, en el que la solución alcohólica de óxido bórico es una solución metoxi-etanólica de óxido bórico.
15. 19ª.- Procedimiento de preparación de una dispersión altamente básica que contiene bario, según la reivindicación 17ª, caracterizado por presentar la etapa adicional de destilar el producto con vapor de agua.
20. 20ª.- Procedimiento de preparación de una dispersión altamente básica que contiene bario, según la reivindicación 18ª, caracterizado por presentar la etapa adicional de destilar el producto con vapor de agua.
25. 21ª.- Procedimiento de preparación de una dispersión altamente básica que contiene bario, según reivindicaciones anteriores cuya dispersión presenta un número básico acético de 140 por lo menos y una viscosidad inferior a 1600 centistokes a 37,7°C, cuyo procedimiento comprende:
30. (a) la formación de una mezcla de:
(I) de 5 a 55 partes en peso aproximadamente de agente dispersante soluble en aceites, seleccionado entre el grupo consistente en ácidos sulfónicos, ácidos carboxílicos, sulfonatos metálicos, carboxilatos metálicos y sul-

ME

385937



fonatos aminos

(II) de 15 a 85 partes en peso aproximadamente de diluyente no volátil, con un punto de ebullición de 160°C y superior; y

5. (III) un disolvente para el procedimiento, que sea un alcohol etéreo que contenga 3 ó 4 átomos de carbono;

10. (b) la adición a la mezcla de la etapa (a) de una solución alcohólica de compuesto bórico básico, en la que el alcohol es uno monohídrico alifático que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, siendo dicha solución alcohólica de compuesto bórico básico de una proporción tal que facilite del 55 a menos del 80% aproximadamente de la proporción total de bario requerida;

15. (c) el calentamiento de la mezcla a 75-95°C aproximadamente;

(d) la adición de agua a la mezcla;

20. (e) el paso de CO₂ a través de la mezcla, mientras se mantiene la temperatura de la misma al nivel de 75 a 95°C aproximadamente, no siendo la proporción de CO₂ superior al 100% aproximadamente de la necesaria para convertir el exceso de compuesto bórico básico en carbonato bórico;

25. (f) la adición a la mezcla carbonatada de la etapa (e) de una proporción adicional de dicha solución alcohólica de compuesto bórico básico, en la que tal proporción es el resto de la requerida para producir el deseado número básico;

(g) la separación de materiales volátiles, y

30. (h) la carbonatación de la mezcla a temperaturas superiores a la de la primera carbonatación, caracterizán-

MCE

385937



dose además dicho procedimiento porque:

(1) la proporción de disolvente para el procedimiento en la etapa (a) (III) es por lo menos del 40% en peso, respecto al peso del agente dispersante, diluyente no volátil y solución alcohólica de compuesto bórico básico, y

(2) la proporción de agua es de 0,25 a 3,0 moles aproximadamente, por mol de bario sobrebasificador empleado.

22ª.- Procedimiento de preparación de una dispersión altamente básica que contiene bario, según la reivindicación 21ª, en el que la solución alcohólica de compuesto bórico básico es una solución metanólica de óxido bórico.

23ª.- Procedimiento de preparación de una dispersión altamente básica que contiene bario; según la reivindicación 22ª, en el que el agente dispersante soluble en aceites es un ácido sulfónico.

24ª.- Procedimiento de preparación de una dispersión altamente básica que contiene bario, según la reivindicación 23ª, en el que el diluyente no volátil es un aceite lubricante mineral.

25ª.- Procedimiento de preparación de una dispersión altamente básica que contiene bario, según la reivindicación 24ª, en el que el disolvente para el procedimiento de la etapa (a) (III) es metoxi-etanol.

26ª.- Procedimiento de preparación de una dispersión altamente básica que contiene bario, según la reivindicación 25ª, en el que la proporción de agua es de 0,40 a 1,6 moles aproximadamente, por mol de bario sobrebasificador empleado.

27ª.- Procedimiento de preparación de una dispersión altamente básica que contiene bario, según la reivin-

ME

385937

26



dicación 26ª, en el que la carbonatación de la etapa (e) se realiza mientras se mantiene la temperatura de la mezcla al nivel de 85 a 92°C aproximadamente.

5. 28ª.- Procedimiento de preparación de una dispersión altamente básica que contiene bario, según la reivindicación 27ª, caracterizado por presentar la etapa adicional de destilar el producto con vapor de agua.

10. 29ª.- Procedimiento de preparación de una dispersión altamente básica que contiene bario, según la reivindicación 28ª, en el que la proporción de solución metanólica de óxido bórico en la etapa (b) proporciona del 65 al 75% aproximadamente de la proporción total de bario requerida.

15. 30ª.- Procedimiento de preparación de una dispersión altamente básica que contiene bario, según la reivindicación 29ª, caracterizado por presentar la etapa adicional de destilar el producto con vapor de agua.

20. 31ª.- Procedimiento de preparación de una dispersión altamente básica que contiene bario, según reivindicaciones anteriores cuya dispersión presenta un número básico acético de 140 por lo menos y una viscosidad inferior a 1600 centistokes a 37,7°C, cuyo procedimiento comprende:

(a) la formación de una mezcla consistente esencialmente en:

25. (I) de 5 a 55 partes en peso aproximadamente de agente dispersante soluble en aceites, que sea un ácido sulfónico o una sal metálica de un ácido sulfónico;

(II) de 15 a 85 partes en peso aproximadamente de diluyente no volátil, que sea una corriente de hidrocarburo de refinería, con un punto de ebullición de 160°C y superior;

30. (III) un disolvente para el procedimiento, que sea

ME

385937



- un alcohol etéreo que contenga 3 ó 4 átomos de carbono; y
- (IV) agua;
- (b) la adición a la mezcla de la etapa (a) de una solución alcohólica de compuesto bórico básico, en la que
5. el alcohol es metanol o metoxi-etanol, siendo dicha solución alcohólica de compuesto bórico básico de una proporción tal que facilite del 55 a menos del 90% aproximadamente de la proporción total de bario requerida;
- (c) el paso de CO_2 a través de la mezcla mientras
10. se mantiene la temperatura de la misma al nivel de 75 a 95°C aproximadamente, no siendo la proporción de CO_2 superior al 100% de la requerida para convertir el exceso de compuestos bóricos básicos en carbonato bórico;
- (d) la adición a la mezcla carbonatada de la etapa
15. (c) de una proporción adicional de dicha solución alcohólica de compuesto bórico básico; en la que la proporción es el resto de las necesidades;
- (e) la separación de materiales volátiles y
- (f) la carbonatación de la mezcla a temperaturas
20. superiores a la de la primera carbonatación, caracterizándose además dicho procedimiento porque:
- (1) la proporción de disolvente para el procedimiento en la etapa (a) (III) es por lo menos del 40% en peso aproximadamente respecto al peso de agente dispersante,
25. diluyente no volátil y solución alcohólica de compuesto bórico básico y
- (2) la proporción de agua es aproximadamente de 0,25 a 3,0 moles, por mol de bario sobrebasificador empleado.
30. 32ª.- Procedimiento de preparación de una disper-

ME

385937



sión altamente básica que contiene bario, según la reivindicación 31ª, en el que el disolvente para el mismo es metoxi-etanol.

5. 33ª.- Procedimiento de preparación de una dispersión altamente básica que contiene bario, según la reivindicación 32ª, en el que el diluyente no volátil es disolvente stoddard.

10. 34ª.- Procedimiento de preparación de una dispersión altamente básica que contiene bario, según la reivindicación 32ª, en el que el diluyente no volátil es combustible diesel.

35ª.- PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA DISPERSION ALTAMENTE BASICA QUE CONTIENE BARIO.

15. Según queda sustancialmente descrito en la presente memoria, que consta de cincuenta y una hojas, escritas a máquina por una sola cara.

c Madrid, 26 NOV. 1970

CONTINENTAL OIL COMPANY
P. P.

FRANCISCO GARCIA CABREIZO
P. P.

Firmado: M.ª Dolores Jorquera

mE