

MEMORIA DESCRIPTIVA



— PATENTE DE INVENCION.

DURACION: VEINTE AÑOS

OBJETO: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN ADITIVO LUBRIFICANTE SIN CENIZAS".

Int. Cl.²: 607 D ; C10 M

— PRIORIDAD : País de origen : Estados Unidos de Norteamérica.

Serial números : 160.499 y 250.292.

Fechas depósito: 7 de Julio 1971 y 4 de Mayo 1972.

Solicitante: PHILLIPS PETROLEUM COMPANY.

Residencia: BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.

Nacionalidad: norteamericana.

404537



La presente invención se refiere a aditivos sin cenizas mejorados para composiciones lubricantes. Otro aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de los aditivos sin cenizas mejorados. Según otro aspecto, la presente invención se refiere a la preparación de dispersantes sin cenizas para lubricantes con un reducido contenido de sólidos, obtenidos partiendo de ácidos sulfónicos de petróleo que han sido tratados para eliminar el SO_2 libre antes de la preparación del dispersante. En otro aspecto, la presente invención se refiere a composiciones lubricantes que contienen dichos aditivos mejorados.

Actualmente, es práctica corriente modificar algunas de las propiedades de los aceites lubricantes mediante el uso de varios aditivos. Los aceites lubricantes empleados en los motores de combustión interna, como los motores de automóviles, de aviones ligeros y los motores Diesel, en particular, requieren el uso de agentes aditivos que los hagan útiles en las condiciones ambientales adversas que estos motores encuentran con frecuencia en su funcionamiento. Entre los varios aditivos empleados en los aceites para motores modernos, uno de los más importantes es el tipo que actúa impidiendo una acumulación de sedimentos de barro en la caja del cigüeñal y en las paredes de los cilindros, impidiendo así que se queden pegados los segmentos del pistón y que sobre los pistones y las paredes de los cilindros se formen revestimientos con aspecto de barniz. Debido a su función general de mantener limpio el motor, los aditivos de esta naturaleza son llamados "detergentes", aun cuando se sabe ahora que, aun cuando son muy poco útiles para limpiar un motor sucio, impiden o retrasan grandemente el ensuciamiento del motor gracias a su actividad dispersante.

1947

404537



Los sulfonatos metálicos de petróleo han sido amplia-
mente usados como aditivos detergentes para aceites lubrican-
tes. Como contienen metales, estos aditivos convencionales for-
man depósitos de cenizas en el motor cuando se añaden a aceite
35 para el motor o, cuando se añaden a aceite que se mezcla con ga-
solina en los motores de 2 tiempos, forman depósitos que ensu-
cian las bujías. Estos depósitos contribuyen a una ignición an-
ticipada y a un rendimiento general inferior del motor y a una
eficiencia inferior de funcionamiento del motor. Por consiguie-
40 te, es deseable descubrir nuevos aditivos que tengan cualidades
detergentes superiores, como las de los aditivos que contienen
metales, pero que eviten la presencia del metal que forma cen-
zas. De tales aditivos, se dice que son sin cenizas. Un detergen-
te "sin cenizas" puede ser definido más particularmente como un
45 detergente que no revela esencialmente cenizas al ser sometido
al ensayo del procedimiento ASTM D-482-59T.

Según la presente invención, se ha descubierto que
pueden obtenerse aditivos sin ceniza de excelentes propiedades
dispersantes, una vez mezclados con un aceite lubricante, in-
50 troduciendo primero un ácido sulfónico de petróleo y una poli-
amina en una zona de reacción, dejando que actúen el uno sobre
el otro, e introduciendo luego en la zona de reacción un anhí-
drido cíclico de un ácido dicarboxílico. La presente invención,
por tanto, comprende el procedimiento por el cual se obtienen
55 dichos aditivos superiores, los aditivos mismos y las composicio-
nes lubricantes en las cuales pueden ser empleados.

Además, según la invención, el contenido de sólidos de
los aditivos sin cenizas para lubricantes hechos con ácidos
sulfónicos de petróleo es reducido a niveles aceptables elimi-
60 nando el SO_2 libre del ácido sulfónico usado en la preparación



65 del aditivo. Se ha comprobado que, al hacer un dispersante o aditivo sin cenizas para formulaciones lubricantes, es deseable mantener un bajo nivel de sólidos centrifugables. Así, manteniendo una baja concentración de SO_2 libre en el ácido sulfónico de petróleo antes de la formación del aditivo, éste resulta un aditivo de un bajo contenido de sólidos, lo que mejora el aspecto visual del aditivo, reduce al mínimum los depósitos que se acumulan durante el funcionamiento del motor y ofrece la ventaja económica de no requerir una costosa operación para eliminar los sólidos del producto.

70

Se prefiere usar un ácido sulfónico de petróleo con un máximum de aproximadamente 0,15% en peso de SO_2 libre en el aceite, produciendo un aditivo para aceite lubricante de bajo contenido de sólidos. El ácido sulfónico de petróleo puede tener inicialmente no más del 0,15 aproximadamente de SO_2 , o puede ser un ácido que ha sido tratado para reducir a 0,15% en peso aproximadamente, o menos el contenido de SO_2 libre del aceite.

75

Hablando en general, cualquier ácido sulfónico de petróleo preparado según métodos conocidos en la especialidad puede ser empleado según la presente invención. Por ejemplo, la Patente norteamericana núm. 3.135.693 describe un procedimiento para hacer sulfonatos metálicos de petróleo en el cual se prepara como producto intermedio un ácido sulfónico de petróleo.

80

Como aceites de carga en la preparación de los ácidos sulfónicos de petróleo de la presente invención, puede usarse una gran variedad de aceites. Con preferencia, el aceite de carga es elegido entre las fracciones viscosas de aceite de petróleo de una viscosidad de cuando menos 7 centistokes a 99° C. El límite superior de viscosidad para estas fracciones viscosas de aceite sería de unos 150 centistokes a 99° C.

85

90



En la práctica efectiva de la invención, el ácido sulfónico de petróleo puede ser preparado "in situ" y usado después de eliminar el SO_2 residual y el agente sulfonante en la preparación de los aditivos sin cenizas de la presente invención. Alternativamente, el ácido sulfónico de petróleo empleado puede ser derivado de alguna otra fuente.

El SO_2 residual presente en el ácido sulfónico de petróleo puede ser eliminado de cualquier manera deseada. Un procedimiento que puede ser empleado requiere la purificación del aceite sulfonado con un gas inerte en condiciones tales que el SO_2 libre es eliminado del aceite juntamente con el gas inerte. El gas inerte y el SO_2 pueden ser separados, de desearse así, haciendo seguir la purificación del aceite sulfonado. Son gases inertes adecuados el nitrógeno, el argón y el neón. En una forma preferida de realización, el aceite sulfonado acabado es tratado mediante burbujeo de nitrógeno u otro gas inerte a una temperatura de 27-38° C. durante una a tres horas, o hasta que el análisis de una muestra revela que el SO_2 libre en el aceite ha sido reducido hasta un 0,15% en peso aproximadamente, o menos. Cae también dentro del alcance de la invención eliminar el SO_2 libre del aceite mediante la evaporación en película delgada y a presión reducida (vacío).

Cae dentro del alcance de la presente invención usar cualquier anhídrido cíclico de un ácido dicarboxílico. Sin embargo, los anhídridos cíclicos generalmente empleados son derivados con preferencia de diácidos con 4 a 20 átomos de carbono.

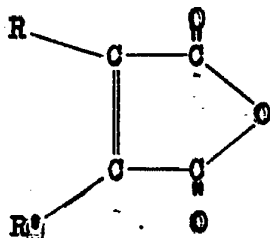
Los ejemplos adecuados anhídricos cíclicos que pueden ser usados según la presente invención comprenden el anhídrido maleico y los anhídridos maleicos sustituidos en los que los sustituyentes están elegidos en un grupo, digo en grupos de hidro

40 45 3 7



carbilo con 1 a 6 átomos de carbono. Tales anhídridos pueden estar representados por la fórmula :

125



donde R y R' pueden ser iguales o distintos y son elegidos en el grupo constituido por un átomo de hidrógeno y grupos de hidrócarbilo cíclicos, acíclicos y aromáticos con 1 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos de dichos anhídridos maleicos comprenden el :

130

135

140

4

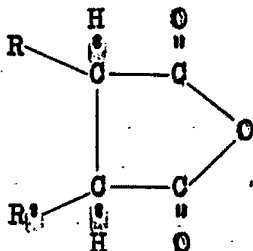
- anhídrido maleico,
- anhídrido metilmaleico (anhídrido citricónico),
- anhídrido etilmaleico,
- anhídrido butilmaleico,
- anhídrido ciclobutilmaleico,
- anhídrido hexilmaleico,
- anhídrido ciclohexilmaleico,
- anhídrido dimetilmaleico,
- anhídrido metiletilmaleico,
- anhídrido etilciclohexilmaleico,
- anhídrido fenilmaleico, y
- anhídrido metilfenilmaleico.

145

Otros ejemplos más de adecuados anhídridos cíclicos comprenden los anhídridos cíclicos derivados de diácidos saturados. De este tipo son representativos los anhídridos cíclicos de ácido succínico y los ácidos succínicos sustituidos de la fórmula

150

155



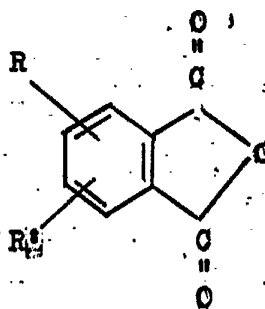


donde R y R₂ son como se han definido anteriormente y pueden ser iguales o distintos. Son ejemplos de estos anhídridos cíclicos el :

- 160 anhídrido succínico,
 anhídrido metilsuccínico,
 anhídrido butilsuccínico,
 anhídrido ciclobutilsuccínico,
 anhídrido hexilsuccínico,
 165 anhídrido ciclohexilsuccínico,
 anhídrido dimetilsuccínico,
 anhídrido etilciclohexilsuccínico,
 anhídrido fenilsuccínico, y
 anhídrido metilfenilsuccínico.

- 170 Otro ejemplo más de adecuados anhídridos cíclicos son los de los diácidos aromáticos. Son representativos de ellos los anhídridos cíclicos derivados de los ácidos ftálicos y sus derivados de la fórmula :

175



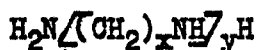
- donde R y R₂ son como se ha definido anteriormente y pueden ser iguales o distintos. Los ejemplos de tales anhídridos comprenden el :

- 185 anhídrido ftálico,
 anhídridos 3-metilftálico,
 anhídrido 4-metilftálico,
 anhídrido 3-propilftálico,
 anhídrido 3-hexilftálico,
 anhídrido 4-ciclohexilftálico,
 anhídrido 4-fenilftálico,
 anhídrido 3,4-dimetilftálico,
 190 anhídrido 3-metil-4-hexilftálico,
 anhídrido 3-etil-4-fenilftálico,
 anhídrido 3,5-dimetilftálico,
 anhídrido 3,6-dimetilftálico,
 anhídrido 3-metil-5-etilftálico, y
 195 anhídrido 3-metil-6-hexilftálico.

404537



En la práctica de la presente invención puede usarse una gran variedad de poliaminas. Una clase de poliaminas adecuadas puede estar representada por la fórmula :



200 donde x es igual a 2-6 e y es igual a 1-100. Los ejemplos de esta clase de adecuadas poliaminas que pueden ser usadas en la práctica de la invención comprenden la :

- 205 etilendiamina,
- dietilentriamina,
- trietilentetramina,
- tetraetilenpentamina,
- dipropilentriamina,
- butilendiamina,
- 210 hexametilendiamina,
- tetrahexilenpentamina, y
- heptabutilenocetamina.

Una segunda clase de poliaminas adecuadas comprende los polímeros de 1,2-alquileniminas. Las iminas de polialquileno pueden ser derivadas de la polimerización catalizada con ácido (por ejemplo, una pequeña cantidad de HCl) de 1,2-alquileniminas de la fórmula :



y son poliaminas de la fórmula general $(C_2H_4R''N)_n$, donde n representa el grado medio de polimerización y R'' es elegido entre hidrógeno y radicales de alquilo con 1 a 14 átomos de carbono, como por ejemplo metilo, etilo, butilo y tetradecilo. Pueden usarse iminas de 1,2-alquileno polimerizadas esencialmente de cualquier grado de polimerización (valor n).

Debido a su disponibilidad comercial en un amplio campo



de pesos moleculares, una imina de polialquileno preferida en la actualidad es la polietilenimina ($R^* = H$). La polietilenimina, obtenida por polimerización de etilenimina catalizada con ácido, contiene una distribución al azar de grupos amino primarios de la fórmula $-CH_2CH_2NH_2$, grupos amino secundarios de la fórmula $-CH_2CH_2\overset{H}{N}-$ y grupos amino terciarios de la fórmula $-CH_2CH_2\overset{1}{N}-$, en la relación aproximada de un grupo amino primario : dos grupos amino secundarios : un grupo amino terciario. Una polietilenimina específica que puede ser empleada según la presente invención tiene un peso molecular medio de aproximadamente 1800 y un grado medio de polimerización de aproximadamente 42. Una polietilenimina disponible en el comercio y correspondiente a un peso molecular de aproximadamente 1.800 es la PEI 18, obtenible de la Dow Chemical Company de Midland, Michigan. La PEI 18, tal como se encuentra en el comercio, es esencialmente anhidra. Esta es una característica deseable por cuanto la presencia de agua en el medio de reacción es indeseable en el momento en que se añade el anhídrido cíclico, ya que el agua tiende a competir con la poliamina en la reacción con el anhídrido y, de tener éxito, a regenerar el diácido del cual se había derivado el anhídrido cíclico.

Cae dentro del alcance de la presente invención usar una mezcla de poliaminas donde la mezcla comprende más de un elemento de la misma clase o elementos de cada clase.

En la preparación del detergente sin cenizas de la presente invención, se emplea un procedimiento de dos fases. En la primera fase, se introducen en una zona de reacción el ácido sulfénico de petróleo, con o sin tratamiento previo para reducir el contenido de SO_2 libre, y la poliamina. Los dos reactivos pueden ser introducidos simultáneamente o en cualquier suce-



260 sión deseada. Cuando ha transcurrido un tiempo suficiente para asegurar la conclusión de la presente reacción, se introduce en la zona de reacción, como segunda fase, el anhídrido cíclico específico usado.

265 Las dos fases del procedimiento pueden ser ejecutadas en presencia o en ausencia de un diluyente, según se desee. De emplearse un diluyente, puede añadirse solo o como disolvente de uno o más de los reactivos. Para ser adecuado, un diluyente no necesita más que ser inerte en las condiciones de reacción empleadas. Los disolventes preferidos comprenden los hidrocarburos líquidos volátiles con 5 a 12 átomos de carbono por molécula y se eligen entre los alcanos, cicloalcanos, aromáticos y alqui-
270 laromáticos, o mezclas de los mismos. Son ejemplos de ellos el hexano, heptano, ciclohexano, benceno, tolueno, etilbenceno, paraxileno, y similares. También son adecuados como disolventes para esta reacción los materiales de aceite lube con viscosidad de hasta 32 centistokes a 38° C. Un material de aceite lube preferido tiene una viscosidad de aproximadamente 21 centistokes
275 a 38° C. Los disolventes volátiles son preferidos debido a la conveniencia de su eliminación durante el procedimiento de recuperación del aditivo sin cenizas deseado. Los materiales de aceite lube son preferidos cuando es deseable recuperar el aditivo
280 en una base de aceite. En esta forma, puede ser usado convenientemente con fines de mezcla con un lubricante al cual estará incorporado al final. También cae dentro del alcance de la invención usar mezclas de disolventes en las que se usan en combinación, como diluyentes de reacción, un disolvente volátil y un
285 material de aceite lube.

Como la reacción inicial implica la interacción de cada molécula de ácido sulfónico de petróleo con uno de los grupos



amina en la poliamina para formar una sal de la fórmula
 $R_{n+1}SO_3^{\ominus}HN^{\oplus}$, donde R_{n+1} es un radical orgánico representa-
tivo del material de aceite del cual se deriva el ácido sulfónico
de petróleo, puede emplearse un amplio campo de temperatura. Todo
lo que se necesita es que la mezcla de reacción quede bastante
flúida para que la mezcla no sea entorpecida y que puedan evitar-
se temperaturas suficientemente elevadas para provocar descompo-
sición. Corrientemente, son adecuadas las temperaturas compendi-
das aproximadamente entre la temperatura ambiente y aproximadamen-
te 149° C. Como consecuencia práctica del hecho de ser exotérmica
la reacción, la temperatura es moderada corrientemente con medios
de enfriamiento para evitar un calentamiento excesivo.

Se cree que la acción recíproca entre el ácido sulfóni-
co de petróleo y la poliamina es esencialmente instantánea, es
decir que la reacción se verifica aproximadamente con la misma
rapidez que la mezcla. Por consiguiente, deberían emplearse me-
dios de mezcla u otros medios de agitación sin fases adicionales
de procedimiento durante un tiempo suficiente para asegurar la
conclusión de la mezcla, y por tanto de la reacción. Generalmente
se dejan transcurrir cuando menos 5 minutos aproximadamente para
asegurar una mezcla completa.

Después de transcurrir el tiempo para la reacción del
ácido sulfónico de petróleo y de la poliamida, se introduce en la
zona de reacción el anhídrido acíclico deseado. Generalmente,
esta fase de la reacción puede ser efectuada en un campo de tempe-
ratura comprendido aproximadamente entre la temperatura ambiente
y 149° C. Como en la fase 1, se desea mantener la reacción en un
estado suficientemente flúido para que no entorpezca la mezcla y
para evitar temperaturas tan elevadas que resulten deletéreas. Se
prefieren temperaturas comprendidas entre 38° y 121° C.

40 45 37



320 Cuando se emplea un disolvente volátil en cualquiera de las fases del procedimiento descrito anteriormente, o en ambas, se empleará corrientemente la temperatura a la cual se verifica reflujo. Tanto en la primera como en la segunda fase del procedimiento, las reacciones respectivas pueden ser suficientemente rápidas y exotérmicas como para requerir una prudente adición, para impedir un repentino aumento de la temperatura de reacción.

330 La reacción con el anhídrido cíclico interesa - se cree - los grupos residuales primario o secundario de la poliamina no neutralizados por el ácido sulfónico de petróleo en la primera fase del procedimiento. Inicialmente, el producto de esta reacción puede ser una amina correspondiente a la Fórmula A siguiente :

Formula A



335

340

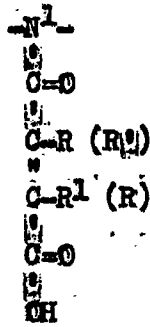
donde N^1 de la Fórmula A es un grupo amino secundario o terciario. Este grupo estaba presente como grupo amino primario o secundario en la poliamina y no había previamente ejercido acción mutua alguna con el ácido sulfónico de petróleo. La Fórmula B, indicada a continuación, representa un ejemplo más específico correspondiente a la Fórmula general A, donde el anhídrido cíclico empleado es anhídrido maleico o un derivado del mismo.

40 4537



345

Fórmula B



R y R⁰ son como se ha definido anteriormente

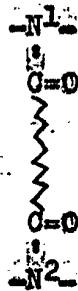
350

Como durante la reacción se libera agua, se cree que el extremo de ácido libre de la amida intermedia, como se muestra en las fórmulas A o B anteriores, tiene que intervenir cuando menos en parte en una ulterior acilación con grupos de amina sin reaccionar para producir amidas. Esto puede implicar una acilación de enlaces transversales intermoleculares para unir dos poliaminas, como se indica a continuación en las fórmulas C y D :

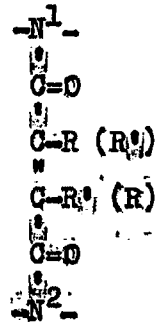
355

360

Fórmula C



Fórmula D



365

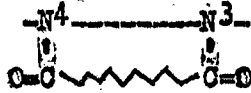
370

donde $\text{--N}^1\text{--}$ y $\text{--N}^2\text{--}$ de las fórmulas C y D representan grupos de amina secundarios o terciarios en moléculas separadas de poliamina. En alternativa, la reacción de acilación que interesa al extremo libre del ácido puede verificarse en un grupo amino adyacente de la misma poliamina, formando una estructura de amida cíclica intermolecular, como se indica en las fórmulas E y F indicadas a continuación :

40 4537

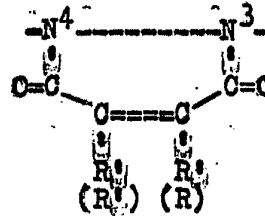


Fórmula E



375

Fórmula F



380

donde $\text{---N}^4\text{---}$ y $\text{---N}^3\text{---}$ de las Fórmulas E y F representan grupos de amina secundarios o terciarios y cuando menos uno de ellos es un grupo de amina terciario en la misma cadena de poliamina. Sin embargo, no se sabe hasta qué punto se verifican estas reacciones ni su desarrollo preferido.

385

Para la reacción que interesa el anhídrido cíclico, se prefiere emplear un tiempo de contacto comprendido aproximadamente entre 5 minutos y 1 hora para asegurar una reacción esencialmente completa.

390

El orden de adición de los reactivos, como se ha dicho anteriormente, es una característica importante de la invención. Dejando primero que la poliamina y el ácido sulfónico de petróleo actúen recíprocamente el uno sobre el otro, se cree que los grupos de amina primarios son neutralizados con preferencia a los grupos de amina secundarios (o a los grupos de amina terciarios, de haberlos en la poliamina empleada). Por consiguiente, cuando se añade a la zona de reacción el anhídrido cíclico deseado, éste reacciona con los grupos de amina primarios sin reaccionar, de haberlos, y con los grupos de amina secundarios.

395

400

Las cantidades de reactivos usados según la presente invención son expresados de la manera más conveniente en equivalentes químicos.

Un equivalente del ácido sulfónico de petróleo es la cantidad en gramos de aceite ácido que contendría grupos de ácido sulfónico suficiente para neutralizar 1 mol. de una base de me



tal alcalino, como hidróxido de sodio, donde se forman una sal
 405 y agua (es decir, $R \cdot SO_3H + NaOH \rightarrow R \cdot SO_3Na + H_2O$).

Un método práctico para determinar el grado de sulfonación de un ácido sulfónico de petróleo (y por tanto su peso equivalente) comprende la neutralización del aceite ácido con una base y la titulación con una solución standard de bromuro
 410 de cetilpiridinio, usando azul de metileno como indicador, está descrito en la Patente norteamericana 3.135.693. Mientras que el peso equivalente puede variar según el grado de sulfonación, los ácidos sulfónicos de petróleo usados en los Ejemplos que forman parte de la presente solicitud tienen un peso equivalente del orden de 2.000 gramos o, dicho de otra manera, de 0,5 milie
 415 quivalentes por gramo de ácido sulfónico de petróleo.

Cada mol de poliamina tendrá tantos equivalentes de amina cuantos grupos de amina hay por molécula. Sin embargo, para esta invención, es necesario determinar sólo los equivalentes
 420 por mol de grupos de amina primarios y secundarios. Por ejemplo, la etilendiamina tiene dos equivalentes de amina primaria por mol, la dietilentriamina tiene dos equivalentes de amina primaria y un equivalente de amina secundaria por mol, etc.

Cuando la poliamina es una polietilenimina, el 25%
 425 aproximadamente de los grupos de amina presentes por molécula media son primarios, el 50% aproximadamente son secundarios y el 25% aproximadamente son grupos de amina terciarios. Por consiguiente, si el peso molecular medio es 1.800, la molécula media tendrá 42 unidades repetidas, y de éstas, el 10,5 (25% de 42)
 430 aproximadamente serán primarias, y 21 (50% de 42) serán grupos de amina secundarios. Así, un mol de una polietilenimina de un peso molecular de 1.800 tendrá 10,5 equivalentes de imina primaria y 21 equivalentes de amina secundaria.

404537.5



435 Para determinar los equivalentes de amina primaria o secundaria que hay que emplear, es necesario solamente multiplicar los moles de poliamina que se usan (el número de moles es igual al peso efectivo de la poliamina dividido por el peso molecular) por el número de grupos de amina primarios o secundarios por molécula.

440 Los equivalentes del anhídrido cíclico empleado se basan en el peso de la fórmula. Por consiguiente, por ejemplo, un equivalente de anhídrido maleico es 98,02 gramos, que es también el peso de la fórmula.

445 La cantidad de ácido sulfónico de petróleo empleada según la presente invención, debería ser suficiente para neutralizar no menos del 10% aproximadamente de los equivalentes totales de amina primaria y secundaria presentes en la cantidad de poliamina empleada, y no debería exceder la cantidad suficiente para neutralizar aproximadamente el 75% de los equivalentes totales de amina primaria y secundaria, con la ulterior reserva de que no menos de un equivalente de ácido sulfónico de petróleo por mol de poliamina debería ser empleado en cada caso. Esto puede ser expresado como un campo comprendido entre 1 equivalente por mol y $0,75 A$, donde A representa los equivalentes totales de aminas primarias y secundarias presentes en la cantidad de poliamina empleada. Se obtienen los mejores resultados en el campo comprendido entre $0,15 A$ y $0,65 A$.

450 Los equivalentes del anhídrido cíclico empleado pueden variar entre $0,25 (A-E)$ y $A-E$, donde A es como se ha definido anteriormente y E es el equivalente del ácido sulfónico empleado. Se emplean más bajos niveles de anhídrido cíclico cuando se desea aumentar la formación de amida intra- e intermolecular resultante de una reacción subsiguiente del residuo de ácido carbónico obtenido después de la reacción inicial del anhídrido



465 cíclico con poliamina, como se ha descrito anteriormente. Se obtienen los mejores resultados cuando los equivalentes del anhídrido empleado varían entre 0,35 (A-E) y 0,75 (A-E).

Pueden emplearse varios y distintos métodos para recuperar el aditivo de la mezcla de reacción. Es deseable que esencialmente toda el agua formada durante la reacción o las reacciones, o presente de otro modo, sea eliminada en alguna fase del procedimiento de recuperación. Un método para ello es el de añadir a la mezcla de reacción un diluyente químicamente inerte capaz de formar con agua un azeótropo, y haciendo luego refluir la mezcla de reacción diluida en condiciones de destilación azeotrópica para eliminar un azeótropo de diluyente y agua. Una vez que el agua ha sido eliminada, se elimina por destilación, y preferiblemente por destilación en vacío, el diluyente restante que forma azeótropo de la mezcla de reacción. Si así se desea, el diluyente formador de azeótropo puede ser empleado como diluyente o disolvente para uno o más de los reactivos y puede estar presente en la zona de reacción durante la reacción. Cualquier diluyente formador de azeótropo químicamente inerte para con los reactivos y el producto de la reacción es susceptible de ser usado. Un diluyente formador de azeótropo preferido en la actualidad es el benceno.

480 Si así se desea, el agua puede ser eliminada de la mezcla de reacción soplando la mezcla de reacción calentada, por ejemplo, a una temperatura comprendida entre 104° y 149° C., durante un período de tiempo comprendido entre 0,5 y 2 horas, con un gas inerte como nitrógeno, helio, argón, criptón, neón, xenón, o mezclas de los mismos.

490 Del producto de la reacción pueden eliminarse por filtración sólidos insolubles en estado de fina división. Esta fil-

404537



495 tración es ejecutada de la mejor manera empleando un medio de filtración como, por ejemplo, Celite. Sin embargo, como se dice anteriormente, esta fase es innecesaria y puede evitarse empleando ácidos sulfónicos de petróleo de menos del 0,15% aproximadamente de SO₂ libre.

500 Si se emplea en la reacción un disolvente volátil, se elimina por destilación. Para facilitar la eliminación, se prefiere ejecutar la destilación a presión reducida, generalmente inferior a 20 milímetros de mercurio aproximadamente. Todo diluyente en exceso formador de azeótropo añadido previamente puede
505 también ser eliminado en este momento.

Si así se desea, el aditivo de la invención puede ser recuperado en forma de solución u otra dispersión en un material ligero de mezcla de aceite lubricante. Una manera de hacerlo así es la de usar el material de mezcla de aceite lube como disolvente de reacción para la preparación del aditivo. Esto ofrece la ventaja de suprimir el requisito de la eliminación del disolvente volátil, como se ha descrito anteriormente.

510 Si se emplea un disolvente volátil en la preparación del aditivo, el material de mezcla de aceite lubricante puede ser añadido a la mezcla de reacción preferiblemente después de eliminar el agua, pero antes de eliminar de ella el disolvente volátil. Alternativamente, el material de mezcla de aceite lubricante puede ser añadido a la mezcla de reacción después de la
515 eliminación del disolvente volátil.

520 Los aditivos de la presente invención, solos o en forma de solución u otra dispersión en material ligero de mezcla de aceite lubricante, como el descrito anteriormente, pueden ser incorporados a las composiciones de aceite lubricante en varias combinaciones según las necesidades específicas de servicio. Por

404537



525 ejemplo si así se desea y particularmente en el caso de aceites
para vehículos pesados, como los usados en camiones, autobuses y
en las aplicaciones Diesel en general, el aditivo concentrado de
la presente invención puede ser mezclado con adecuados materia -
les básicos de aceite lubricante. En muchos aceites para caja
530 de cigüeñal de vehículos en general, el aditivo en forma de solu
ción o dispersante en el material de mezcla de aceite lube puede
ser mezclado durante, digo con adecuados aceites básicos. En es-
tas variaciones de mezcla, los aditivos de la presente invención
proporcionan aceites lubricantes de alta calidad como los que
535 se requieren en muchos ensayos prescritos por el Ejército y otros,
y en otras especificaciones, y excepcionales servicios en compa-
ración con la formación de barro en el funcionamiento de motores
que se interrumpe y se reanuda.

En general, los aditivos de la presente invención pue-
den ser añadidos a los aceites lubricantes en cantidades de
540 aproximadamente el 0,2 hasta el 30% en peso, aproximadamente del
aceite acabado. La concentración del solo producto de reacción
entre el ácido sulfónico de petróleo, la poliamina y el anhídrido
cíclico está normalmente comprendida aproximadamente en 0,1 y 15%
545 en peso del aceite acabado, ya que una parte del aditivo es a me-
nudo aceite sin sulfonar. Una concentración preferida actualmente
de dicho aditivo que comprende producto de reacción entre el ácido
sulfónico de petróleo, la poliamina y el anhídrido cíclico y acei-
te sin sulfonar está comprendida entre 2 y 20% en peso del aceite
550 acabado. Una concentración actualmente preferida en el aceite aca-
bado del producto de reacción entre el ácido sulfónico de petróleo,
la poliamina y el anhídrido cíclico está comprendida aproximadamen-
te entre 1 y 10% en peso del aceite acabado. Además de los aditi-
vos de la presente invención, el aceite acabado puede contener
555 otros aditivos normalmente incorporados, sin efectos deletéreos,
a las composiciones de aceite lubricante.

404537



E J E M P L O 1

560 Una cantidad de 1.100 gramos de un material de mezcla de aceite lubricante Camrinck-Ellenburger (viscosidad 22,4 centistokes a 99° C.; 270 a 38° C.) fué disuelta en 1.900 mililitros de ciclohexano. Se hizo evaporar trióxido líquido de azufre (55 gramos) y se barrió con una corriente de nitrógeno en el recipiente de la reacción. Se mantuvo la temperatura entre 24° y 27° C. controlando la velocidad de adición y usando medios
565 exteriores de enfriamiento. Se mantuvo la agitación durante la adición (40 minutos) y se continué durante otros 20 minutos.

Se decantó el aceite de ácidos sulfónicos de petróleo en un recipiente de reacción, en el cual se introdujo una cantidad de 100 gramos de polietilenimina de un peso molecular de
570 aproximadamente 1.800 (PEI 18, producida por la Dow Chemical Company de Midland, Michigan). Para facilitar la mezcla, se usó una rápida agitación. El color de la mezcla cambió de negro a pardo, lo que indicaba una reacción completa del ácido sulfónico de petróleo. La temperatura subió de 24° a 34° C.

575 Se calentó la masa de reacción hasta el flujo, digo hasta el reflujo, y se añadió anhídrido maleico (60 gramos). Una vez concluida la adición, se añadieron 200 mililitros de benceno y se eliminó un azeótropo de agua y benceno.

580 Se filtró con Celite la mezcla resultante para eliminar una pequeña cantidad de barro, se añadió una cantidad de material ligero de mezcla de aceite lube (200 gramos) y se purificó el disolvente en vacío (16 milímetros) a 121° C. Esto condujo a la obtención de un material básico que tenía un 86% del aditivo en el material de mezcla de aceite lubricante.

585 El producto del Ejemplo 1 fué sometido a ensayo standard VB de secuencia para automóviles (Publicación Técnica Especial

40 4537



ASTM nº 315-C) y comparado con un aditivo del comercio.

	Trop-Artic(a) con 1,35% de Producto I	Trop-Artic(a) con 1,6% de Lubrizol 925(b)
590		
Barro total (50 = limpio)	45,0	45,7
Barniz total (50 = limpio)	42,2	34,5
Barniz de pistón (10 = limpio)	9,6	9,0
Obturacion de filtro de aceite,%	1	1
595 Obturacion de anillo de engrase,%	0	1

(a) Marca de fábrica registrada de la Phillips Petroleum Company de un aceite SAE 10W-30 que contiene sulfonato cálcico de petróleo, inhibidor de oxidación y mejorador de índice de viscosidad.

600 (b) Aditivo nitrogenado sin cenizas producido por Lubrizol Corp. de Cleveland, Ohio (concentración de aditivo sin cenizas destinada a producir el mismo concentrado de N en la mezcla final).

Este ensayo de comparación muestra la mejora obtenida usando un aditivo según la presente invención en comparación con un aditivo del comercio.

E J E M P L O 1 2

Se puso en contacto un aceite sulfonado de petróleo, obtenido de un material de aceite lubricante (viscosidad a 99° C., aproximadamente 43 centistokes) (1.200 gramos) en 1.200 gramos de un material ligero de mezcla de aceite lubricante con polietilenimina (168 gramos), de un peso molecular medio de 1.800 (PEI 18, producida por la Dow Chemical Company de Midland, Michigan) durante 1 hora a 113° C. Se introdujo anhídrido maleico (100 gramos) haciendo que la temperatura subiese a 126° C. Se mantuvo la mezcla de reacción a 121° C. durante 1/2 hora y a través de ella se hizo burbujear nitrógeno. Se dejó enfriar a temperatura ambiente la mezcla resultante.

Se hizo una comparación entre el producto de la invención del Ejemplo 2 con un material experimental preparado sin el

404537



tratamiento de anhídrido maleico usando la secuencia de los ensayos VB, con los siguientes resultados :

	Trop-Artic(a) con Producto II	Trop-Artic(a) con material experi- mental hecho sin anhídrido maleico
625 Barro total	40,4	33
Barniz total	42,3	37
630 Barniz de pistón	8,8	9,4
Obtención de filtro de aceite, %	10	30
Obtención de anillo de engrase, %	1	2

635 (a) Marca de fábrica registrada de la Phillips Petroleum Company de un aceite SAE 10W-30 que contiene sulfonato cálcico de petróleo, inhibidor de oxidación y mejorador de índice de viscosidad.

Este ensayo muestra la mejora que se consigue tratando con anhídrido el sulfonato de amina. El aditivo experimental hecho sin anhídrido maleico fue preparado poniendo en contacto, con 640 agitación 1.000 gramos del aceite sulfonado de petróleo de este Ejemplo, en benceno, con 60 gramos de polietilenimina de un peso molecular medio de 1.800 (PEI 18, producida por la Dow Chemical Company). Se purificó el producto por filtración con Celite, seguida de la adición de 333 gramos de material ligero de mezcla 645 de aceite lube y de destilación en vacío del disolvente. El material básico resultante contenía un 75,8% de aditivo en el material de mezcla de aceite lube.

E J E M P L O 3

Se agitaron bajo nitrógeno a 149° C., durante 30 minutos, 650 aceite sulfonado de petróleo como en el Ejemplo 2 (60 gramos) y dietilentriamina (2,5 gramos). Se introdujo en la zona de reacción anhídrido maleico (3,0 gramos) y se agitó a 232° C. durante 40 minutos. Se observó alguna descomposición a 232° C. Entonces, se enfrió la mezcla de reacción a 66° C., se diluyó con ciclohexano y se filtró con Celite. Se añadió luego un material ligero de 655

404537



mezcla de aceite lubricante (20 gramos) y se eliminó el disolvente por destilación en vacío. Esto condujo a la obtención de un material básico que contenía un 64,7% del aditivo en el material de mezcla del aceite lubricante. Debido a la descomposición observada, se prefiere una temperatura de trabajo más baja.

E J E M P L O 4

Se añadió, agitando, a una mezcla de tetraetilenpentina (96 gramos) y de material ligero de mezcla de aceite lube (360 gramos), una solución de aceite sulfonado de petróleo como en el Ejemplo 2, en material ligero de mezcla de aceite lube (2,127 gramos de una solución al 59%). Durante la reacción, la temperatura subió de 23° a 43° C. Esta temperatura fue elevada luego a 72° C. y se añadió anhídrido maleico (72 gramos). La temperatura subió a 80° C. soplandose con nitrógeno a dicha temperatura durante 1 hora.

El producto del Ejemplo 4 fue sometido a un ensayo de Secuencia VB.

Trop-Artic con
Producto del Ejemplo 4

675	Barro total (50 = limpio)	45,5
	Barniz total (50 = limpio)	39,7
	Barniz de pistón (10 = limpio)	9,4
	Obturación de filtro de aceite, %	0
	Obturación del anillo de engrase, %	0

680 El producto del Ejemplo 4 fue sometido a un ensayo standard Caterpillar 1-H (MIL-L-2104B) y comparado con un aditivo del comercio.



720 que contiene el aditivo en examen. Luego, se deja caer una gota de barro resultante sobre un bloque de Burns pulimentado calentado a una temperatura de 260° C. El grado en el cual el negro de humo es llevado al extremo del anillo de aceite resultante constituye una medida de las características de dispersión del aditivo examinado.

E J E M P L O 6

725 Se ejecutó una serie de tandas en las cuales un ácido sulfónico de petróleo de concentraciones variables del SO₂ presente fué hecho reaccionar con una amina y con anhídrido maleico para formar aditivos sin cenizas para lubricantes. Se determinó el contenido de sólidos de los aditivos de cada concentración de SO₂ en el ácido sulfónico de petróleo antes de la preparación del aditivo.

7354 Se produjo un aceite sulfonado de petróleo partiendo de un material de aceite lubricante, de manera similar a la descrita anteriormente en el Ejemplo 2. Se determinó el contenido de SO₂ (*) comprobándose que era del 0,41% en peso. Se hizo reaccionar una parte del aceite sulfonado de petróleo con tetraetilenpentamina y anhídrido maleico. Se analizó el producto resultante, comprobándose que contenía un 0,22% en peso de sólidos.

740 Se puso en contacto otra parte del aceite sulfonado de petróleo con nitrógeno para eliminar las cantidades residuales de SO₂ presentes en el aceite sulfonado. Se hizo reaccionar con t-etraetilenpentamina y anhídrido maleico la parte de aceite sulfonado de petróleo reducida en contenido de SO₂ para obtener el aditivo de aceite lubricante. El contenido de sólidos del aditivo resultante fué determinado después de cada purificación.

(*) Oxidación de SO₂ por iodato de potasio y titulación del I₂ liberado con solución standard de tiosulfato de sodio.

404537



750 El resto del aceite sulfonado de petróleo fué sometido a otra acción de purificación para reducir ulteriormente el contenido de SO_2 y una parte de ese aceite fué vuelta a hacer reaccionar con amina y anhídrido. Se repitió el procedimiento cierto número de veces hasta obtener un aceite sulfonado de petróleo que tenía un contenido de SO_2 inferior al 0,15% en peso.

755 Los resultados de estas tandas están indicados en la Tabla siguiente :

RESUMEN DE LOS DATOS SOBRE EL SO_2

<u>Tanda</u>	<u>Purificación de N_2</u>	<u>% de SO_2</u>	<u>% de sólidos</u>
1	ninguna	0,41	0,22
2	30 minutos	0,25	0,18
760 3	30 minutos	0,16	0,12
4	60 minutos	0,13	0,10
5	120 minutos	0,13	0,07
6		0,13	0,05

765 En la Tabla anterior, el aceite sulfonado que quedaba de la Tanda 1 y que no había sido usado para formar el aditivo fué eliminado durante 30 minutos con nitrógeno para obtener el aceite para la Tanda 2. Análogamente, el aceite que quedaba de la Tanda 2 fué purificado durante 30 minutos para obtener el aceite para la Tanda 3, etc. En las tandas anteriores, el aceite 770 fué sometido a purificación con nitrógeno a una temperatura de aproximadamente 32°C . durante el período de tiempo indicado en la Tabla. Por la Tabla anterior, se verá también que la reducción del contenido de SO_2 del aceite sulfonado de petróleo hasta un valor de aproximadamente 0,15 y menos se tradujo en la obtención de un aditivo de un contenido de sólidos inferior al 0,12% 775 aproximadamente, que se considera un nivel aceptable. Gracias al reducido contenido de sólidos del aditivo resultante es innecesario filtrar el producto de la reacción antes de mezclarlo con un lubricante.

404537



780 Todo aquello que sea accesorio en la realización del
 procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y las
 cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utilizadas en la
 ejecución de la invención, deberán tomarse como de orden secunda-
 rio siempre que no alteren fundamentalmente las particularidades
 785 características de la presente invención.

La solicitante se reserva el derecho de obtención de
 los oportunos Certificados de Adición complementarios, por las
 mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera aconse-
 jar la práctica.

790

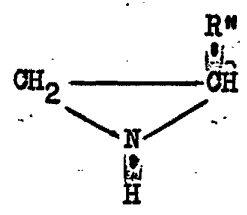
N O T A :

Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la
 presente invención, así como la forma que la misma puede ser lle-
 vada a la práctica, se reivindican a título privativo las siguien-
 tes particularidades características sobre las cuales ha de recaer
 795 la concesión del privilegio de PATENTE DE INVENCION que se
 solicita.

800

1) Procedimiento de preparación de un aditivo lubri-
 ficante sin cenizas para composiciones lubricantes, por reac-
 ción de un ácido sulfónico de petróleo con un compuesto nitroge-
 nado orgánico básico, caracterizado por hacerse
 reaccionar el ácido sulfónico de petróleo con una poliamina de
 la fórmula $H_2N[(CH_2)_xNH]_yH$, donde x es un entero comprendido
 entre 2 y 6 e y es un entero comprendido entre 1 y 100, o un po-
 límero de una imina de alquileo de la fórmula

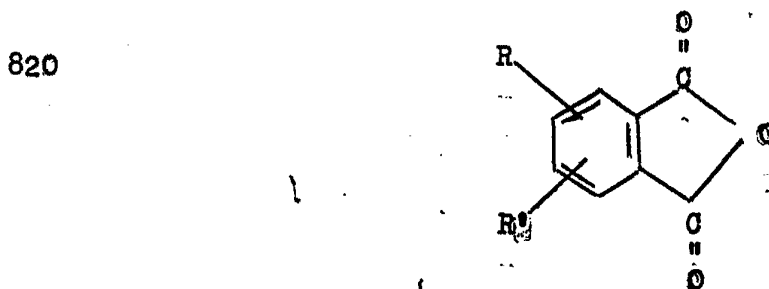
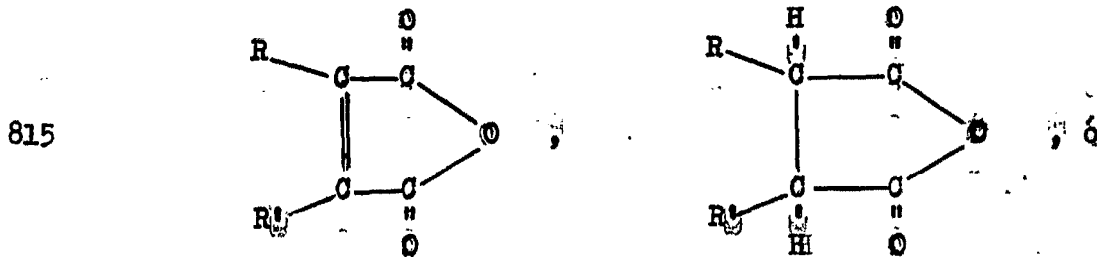
805



404537



810 donde R es hidrógeno o un radical de alquilo con 1-14 átomos de carbono, y hacerse reaccionar el producto resultante con un anhídrido cíclico de un ácido dicarboxílico de una de las formulas - siguientes :



825 donde R y R' representan hidrógeno o un radical de hidrocarbilo acíclico, cíclico o aromático con 1 a 6 átomos de carbono.

2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por hacerse reaccionar el ácido sulfónico de petróleo con dietilentriamina, tetraetilenpentamina o polietilenimina,

830 3). Procedimiento según la reivindicación 1) ó 2), caracterizado por ser el anhídrido cíclico anhídrido maleico o anhídrido ftálico.

835 4). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado por estar comprendida entre la temperatura ambiente y 149° C. la temperatura de la reacción.

5). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por ejecutarse las reacciones en presencia de un disolvente elegido entre los hidrocarburos con

40 4537



840 5-12 átomos de carbono por molécula y materiales de mezcla de aceite lube con viscosidades, a 38° C., de hasta 32 centistokes.

845 6). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por recuperarse el producto aditivo sin cenizas en un material de aceite lube de una viscosidad a 38° C. de hasta 32 centistokes.

850 7). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por eliminarse el agua formada durante el proceso mediante la adición de un agente azeotrópico y separando por destilación azeotrópica el agente azeotrópico y el agua.

8). Procedimiento según la reivindicación 7), caracterizado por ser benceno el agente azeotrópico.

855 9). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 6), caracterizado por eliminarse el agua formada durante el proceso por soplado con un gas inerte a una temperatura comprendida entre 104 y 149° C.

860 10). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por estar comprendido el número de equivalentes empleados de ácido sulfónico de petróleo entre 1 equivalente por mol y 0,75A y variar el número de equivalentes del anhídrido maleico empleado entre 0,25 (A-E) y A-E, donde A es el número total de equivalentes de aminas primarias y secundarias en la cantidad de poliamina empleada, y E es el número de equivalentes empleados de ácido sulfónico de petróleo, con la ulterior reserva de emplearse cuando menos 1 equivalente de ácido sulfónico de petróleo por mol de poliamina.

865 11). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por producirse el ácido sulfónico

404537



870 de petróleo sulfonando una fracción de petróleo de una viscosidad comprendida entre 7 y 150 centistokes a 99° C.

12). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 11), caracterizado por purificarse el ácido sulfónico de petróleo para reducir el contenido de SO₂ libre al 0,15% en peso, o menos, antes de hacerlo reaccionar con la amina.

875

13). Procedimiento según la reivindicación 12), caracterizado por purificarse dicho ácido sulfónico de petróleo con un gas inerte, para reducir el contenido de SO₂ al 0,15% en peso, o menos.

880

14). Procedimiento según la reivindicación 13), caracterizado por purificarse el ácido sulfónico de petróleo con nitrógeno, a una temperatura comprendida entre 27 y 38° C. hasta 3 horas, hasta que el contenido de SO₂ libre ha sido reducido al 0,15% en peso, o menos.

885

15). Procedimiento de preparación de un aditivo lubricante sin cenizas, según las reivindicaciones 1) á 14), caracterizado por incorporarse a un aceite lubricante de petróleo con el fin de mejorarlo en una proporción de 0,2 a 30% en peso de aditivo y preferentemente entre 2 y 20% en peso en relación con el peso del propio aceite de petróleo.

890

16). "PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE UN ADITIVO LUBRICANTE SIN CENIZAS".

Todo ello según queda expuesto en la presente Memoria, que consta de treinta hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

MADRID, 5 de Julio de 1.972.

P.A.

Modesto P. P.
F. P.