

404631



CASE PL-204

INT. CL. C10M, C10L

404.631

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS ADITIVOS PARA ACEITES LUBRICANTES, COMBUSTIBLES Y CARBURANTES", a favor de la sociedad anónima francesa RHONE-PROGIL, residente en 6, rue Piccini PARIS (16 éme) Francia.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos aditivos capaces de impartir a los aceites lubricantes buenas propiedades detergentes, dispersantes y antioxidantes. El invento atañe también a los lubricantes y asimismo a los combustibles y carburantes que incluyen dichos aditivos.

Estos aditivos contienen a lo menos un agente dispersante constituido por un derivado de los ácidos y/o los anhídridos succínicos substituidos por hidrocarburos de insaturación escasa. Esta clase de aditivos, que desde hace algu-



nos años ha experimentado un desarrollo importante, comprende fundamentalmente los productos de la reacción de agentes de acilación succínicos, substituidos por un radical hidrocarbúrico sensiblemente saturado que contiene a lo menos una cadena alifática de unos 50 átomos de carbono a lo menos, y aminas o alcoholes. Aunque los rendimientos de tales productos sean aceptables, se ha demostrado necesario tratar de mejorarlos. Así, los ésteres presentan insuficiencias /su estabilidad en caliente y su resistencia a la hidrólisis y, a pesar de ser buenos antioxidantes, manifiestan un poder dispersante limitado.

Los derivados aminados son buenos dispersantes sin ceniza, pero tienen escasas propiedades antioxidantes.

Uno de los fines de este invento consiste en poner a punto un aditivo que presente mayor eficacia que los ésteres alquilsuccínicos ya conocidos y descritos, por ejemplo, en la patente francesa 1.396.645, del 22 de Abril de 1964, y que los derivados nitrogenados descritos en la patente francesa 1.254.094, del 29 de Marzo de 1960.

Después de múltiples ensayos, el solicitante ha puesto a punto una composición particular de rendimientos mejorados, la cual constituye el objeto de este invento. Este atañe en efecto, a título de productos nuevos, a los diversos compuestos resultantes de la reacción del difenilolpropano con un ácido o un anhídrido succínico substituido por un radical hidrocarbúrico sensiblemente saturado que contenga a lo menos una cadena alifática de unos 30 átomos de carbono a lo menos y preferentemente 50 átomos de carbono a lo menos, las composiciones que contienen el éster formado se neutralizan luego

404631



por medio de una amina.

Este tipo de producto resulta ser nuevo, pues en cuanto alcanza el conocimiento del solicitante nunca ha sido preparado y mucho menos empleado como aditivo para lubricantes.

5.

Esta categoría de producto se presenta en forma de una mezcla compleja cuya composición química exacta y cuyas propiedades relativas de los diversos componentes son difíciles de determinar. Por este motivo dichos productos se describirán basándose en el procedimiento de fabricación. La presencia del éster puede demostrarse por el espectro infrarrojo.

10.

La reacción de esterificación entre el ácido o el anhídrido succínico sustituido y el difenilolpropano se traduce por un equilibrio difícil de trastornar; el producto resultante contiene en disolución una proporción variable de agente de acilación que no ha reaccionado, lo mismo que difenilolpropano no consumido, disperso en la solución. Es esencial, para obtener buenas propiedades dispersantes al aplicar el producto como aditivo, que se neutralice el agente de acilación que no ha reaccionado, valiéndose de un compuesto aminado. El difenilolpropano no consumido puede eliminarse, si se halla en gran exceso, por cualquier medio apropiado, como filtración, centrifugación, etc.

15.

20.

Los ácidos o anhídridos succínicos sustituidos que se utilizan dentro del cuadro de este invento son los resultados de la reacción del ácido o anhídrido maleico con una poliolefina (como polietileno, polipropileno, polibutileno, poliisobutileno, etc.) de peso molecular suficiente para alcanzar una condensación de carbono de unas 30 unidades a lo menos,

25.



En la práctica, el peso molecular de tales polímeros es superior a 400. Se puede utilizar también una poliolefina clorada en el extremo de la cadena, la cual se hace reaccionar con el ácido o el anhídrido maleico.

5. La reacción de esterificación del difenilolpropano y un anhídrido o ácido succínico substituido puede realizarse en presencia de un catalizador de esterificación clásico, como la piridina o su clorhidrato, el ácido sulfúrico, el ácido para-toluensulfónico y resinas de carácter fuertemente o moderadamente ácido. También puede efectuarse en ausencia de cualquier catalizador.
10. Esta reacción de esterificación se desarrolla a temperatura de 50 a 300°C, y de preferencia entre 100 y 200°C, en presencia ó ausencia de disolvente arrastrador (como xileno, tolueno, etc.); este disolvente facilita a la vez la regulación de la temperatura y la eliminación del agua de la mezcla en reacción.
15. Las proporciones respectivas de los dos componentes, difenilolpropano y anhídrido o ácido succínico substituido, pueden variar dentro de amplios límites. De todos modos, como la esterificación no es completa, hay que neutralizar luego el ácido o anhídrido que queda, por medio de un compuesto aminado, lo cual constituye una de las características esenciales del invento, para que se obtengan buenas propiedades dispersantes. El difenilolpropano que no ha reaccionado, finamente disperso en el producto resultante de la esterificación, puede ser eliminado si se halla en cantidad importante, de lo contrario puede permanecer en forma dividida en el producto sin que acarree inconvenientes ni incom-
- 20.
- 25.



patibilidad.

La esterificación, cuya duración esta comprendida entre 1 y 10 horas, y preferentemente entre 2 y 6 horas, puede desarrollarse a la presión ordinaria, bajo presión, con presión reducida o bajo atmósfera de gas inerte.

El ácido o anhídrido libre que se halla en el producto resultante de la esterificación se neutraliza luego por medio de un compuesto aminado. Entre estos compuestos, una clase preferida es la de las poliaminas, como dietilentríamina, la trietilentetramina, la tetraetilpentamina y la pentaetilenhexamina.

Los ácidos y anhídridos succínicos substituidos por grupos de hidrocarburos alifáticos de insaturación escasa con los agentes de acilación preferidos de este invento. Se los prepara con facilidad haciendo reaccionar anhídrido maleico con una poliolefina de masa molecular alta o un hidrocarburo clorado (como una poliolefina clorada). La reacción implica simplemente el calentamiento de ambos cuerpos en reacción a temperatura comprendida, preferentemente, entre 150 y 250°C.

El producto de esta reacción es un anhídrido succínico substituido por una poliolefina.

Una hidrólisis de este producto mediante tratamiento con agua o vapor de agua podrá proporcionar el ácido correspondiente.

El agente de acilación utilizado en los ejemplos 1 a 6 que siguen es el producto de la reacción de 350 gramos de anhídrido maleico y 2500 gramos de poliisobuteno de masa molecular alrededor de 1000.

A continuación se exponen, a título no limitativo,

404631



ejemplos de la preparación de los productos según este invento.

Ejemplo 1

- Se hacen reaccionar 2 kg de anhídrido succínico
5. substituido, preparado tal como se ha indicado antes (índice de Pibsa = 43; el índice de Pibsa - anhídrido poliisobutenil-succínico - es el número de miligramos de potasa necesarios para neutralizar 1 gramo del producto), con 107 gramos de difenilolpropano, en presencia de 21 gramos de ácido p-toluen-sulfónico, durante 4 horas y a 160°C. Luego se evapora el pro-
10. ducto en vacío, a 160°C y en el curso de una hora, y a continuación se le neutraliza con 82 gramos de tetraetilen-pentamina, a 155°C y durante 2 horas, en vacío parcial (unos 400 mm de Hg). El tratamiento se prosigue con una evaporación en
15. vacío de 20 mm de Hg, durante 30 minutos. El porcentaje en peso de nitrógeno en el producto final es de 1,29%.

Ejemplo 2

- Se calientan a 170°C 62,5 gramos de difenilolpropano. En vacío de 400 mm de Hg y a 170°C, se introducen en 15
20. minutos 484 gramos del anhídrido succínico substituido preparado antes (índice de Pibsa = 63,5). Se prosigue la reacción durante 4 horas (170°C, vacío parcial) y a continuación 543 gramos del producto se tratan con 21,5 gramos de tetraetilen-pentamina en las condiciones del Ejemplo 1. El porcentaje en
25. peso de nitrógeno en el producto final es de 1,40%.

Ejemplo 3

Se calientan a 110-115°C, en presencia de 472 gramos de xileno, 64 gramos de difenilolpropano y luego se introducen 1257 gramos del anhídrido substituido preparadp antes



(índice de Pibsa = 62,5), en 25 minutos.

Después de una hora de reacción a 110-115°C, se añaden 13,2 gramos de piridina.

5. Al cabo de 2 horas de reacción, se efectúa una segunda adición de piridina.

Después de 3 h 30 minutos de reacción, se evapora el producto a 140°C y con 20 mm de Hg, durante 30 minutos.

Ejemplo 4

10. Se neutralizan 200 gramos del producto del Ejemplo 3 con 5,6 gramos de tetraetilenpentamina, en las condiciones del Ejemplo 1. El porcentaje en peso de nitrógeno en el producto final es de 1 %.

Ejemplo 5

15. Se neutralizan 200 gramos del producto del Ejemplo 3 con 7,7 gramos de trietiltetramina, en las condiciones del Ejemplo 1. El porcentaje en peso de nitrógeno en el producto final es de 1,42%.

Ejemplo 6

20. Se hacen reaccionar 6640 g del anhídrido succínico substituído de índice Pibsa = 76,3 con 465 g de difenilolpropano, en presencia de 53 g de ácido para-toluensulfónico, durante 2 h 30 minutos y a 162,5°C. Luego se evapora el producto en vacío durante 1 hora y 30 minutos.

25. 667 g de este producto se neutralizan con 23,1 g de tetraetilenpentamina en las condiciones del Ejemplo 1. El contenido de nitrógeno del producto final así obtenido es de 1,23%.

Ejemplo 7

El agente de acilación utilizado es el producto de

404631



la reacción de anhídrido maleico con un polisobuteno de masa molecular 455 aproximadamente, calentados a temperatura entre 190 y 240°C durante 10 horas.

5. 200 g de este anhídrido succínico substituido, de índice Pibsa = 81, se hacen reaccionar con 16,46 g de difenilolpropano y 2,1 g de ácido para-toluensulfónico, durante 4 horas a 170°C y luego durante 30 minutos en vacío y a 170°C.

10. 201 g de este producto se hacen reaccionar con 9 g de tetraetilenpentamina a 155°C, durante 2 horas y en vacío parcial (400 mm de Hg aproximadamente). El tratamiento se termina en vacío de 20 mm de Hg durante 30 minutos. El porcentaje en peso de nitrógeno en el producto final es de 1,44 %.

#### Ejemplo 8

15. 1250 g del anhídrido succínico substituido preparado tal como se ha indicado antes (índice de Pibsa = 45) se hacen reaccionar con 57 g de difenilolpropano en presencia de 13 g de ácido p-toluensulfónico, a 160°C y durante 3 ½ horas. Luego se evapora el producto, en vacío y a 160°C, durante ½ hora:

20. A continuación se trata el producto con 26 g de dietilentriamina, a 155°C, en vacío parcial (400 mm de Hg) y durante 2 horas. Con evaporación en vacío de 20 mm de Hg y a 155°C durante 30 minutos, se da fin a la operación. El producto final tiene un índice de nitrógeno de 0,78 %.

25. Los productos del invento se han ensayado para comprobar las propiedades dispersantes y antioxidantes en los lubricantes.

El estudio del poder dispersante se realizó por el método de la mancha, descrito en el tomo 1 de la obra de A.

404631



Schilling "Les huiles pour moteurs et le graissage des moteurs", edición de 1962, páginas 89-90.

5. Las manchas se realizan con una solución del aditivo en un aceite SAE 30. Se le añade cieno de manera que se obtenga un contenido de materias carbonosas de 0,36 %. Las manchas son en número de cinco:

- después de un calentamiento a 200°C durante 10 minutos,
- después de un calentamiento a 250°C durante 10 minutos,
- después de un calentamiento a 200°C durante 10 minutos (se ha añadido 1% de agua al empezar),
- 10. - después de un calentamiento a 200°C durante 1 minuto (se ha añadido 1% de agua al empezar),
- después de añadir 1 % de agua, en frío.

15. La calificación se efectuó al cabo de 48 horas. Para cada mancha se expresó el porcentaje de producto disperso respecto a la mancha de aceite, calculado a partir de los diámetros respectivos. Cuanto más altos son los porcentajes de productos dispersos, tanto mejor es la dispersión en el aspecto del cieno.

20. Se obtuvieron así las calificaciones siguientes:

- Producto del Ejemplo 1: 308
- Producto del Ejemplo 2: 306
- Producto del Ejemplo 4: 301
- Producto del Ejemplo 5: 312.

25. A título comparativo, se exponen los resultados obtenidos con otros productos, como un éster no neutralizado y productos utilizados corrientemente, considerados como de buen rendimiento en el estado actual de la técnica.

- Producto del Ejemplo 3, no neutralizado 200

404631



	- Monosuccinimida	268
	- Bis-succinimida	274
	- Ester de ácido succínico substituido y de pentaeritritol	265
5.	- Ester de ácido succínico substituido y de glicerol	250
	- Ester de ácido succínico substituido y de fenol	< 200

10. Las mono- y bis-succinimidas se ensayaron en igualdad de nitrógeno con los productos de los Ejemplos 1, 2, 4 y 5. (Ref.: 1% de monosuccinimida en el aceite SAE 30).

15. Los diversos ésteres se sintetizaron según los procedimientos clásicos de esterificación descritos a continuación y se ensayaron en igualdad de peso (1,8 % en aceite SAE 30) con los productos de los Ejemplos 1, 2, 4 y 5.

Preparación de la monosuccinimida

20. Se hace reaccionar 250 g del anhídrido succínico substituido de índice Pibsa = 53 con 18 g de tetraetilenpentamina, a 155°C, durante 2 horas y en vacío parcial (400 mm de Hg aproximadamente). El tratamiento se prosigue con una evaporación durante 30 minutos bajo 20 mm de Hg.

El contenido de nitrógeno del producto final es de 2,46%.

Preparación de la bis-succinimida

25. Se hacen reaccionar 250 g del anhídrido succínico substituido de índice Pibsa = 55 con 8,5 g de trietilentetramina, a 155°C, durante 2 horas y en vacío parcial (400 mm de Hg aproximadamente). El tratamiento se prosigue con una evaporación durante 30 minutos bajo 20 mm de Hg.

404631



El contenido de nitrógeno del producto final es de 1,32%.

Preparación de éster de ácido succínico sustituido y pentaeritritol

5. Se hacen reaccionar 1258 g del anhídrido succínico sustituido de índice Pibsa = 62,5 con 94 g de pentaeritritol durante 3 horas y 30 minutos a 135-145°C y luego durante 2 horas a 175-185°C.

El pentaeritritol no reaccionado se elimina por filtración. El filtrado constituye el éster.

Preparación del éster de anhídrido succínico sustituido y glicerol

15. Se hacen reaccionar 898 g de anhídrido succínico sustituido de índice Pibsa = 62,5 con 46 g de glicerol, durante 3 horas a 150°C y luego durante 3 horas a 190°C. El producto de la reacción constituye el éster buscado.

Preparación del éster de ácido succínico sustituido y fenol

20. Se hacen reaccionar 898 g del anhídrido succínico sustituido de índice Pibsa = 62,5 con 376 g de fenol, en presencia de 190 g de xileno, durante 1 hora a 160-165°C. Se añaden luego 12,7 g de ácido p-toluensulfónico y se prosigue la reacción durante 30 minutos a 160-165°C. Se vuelve a empezar esta operación dos veces más, y por último se eliminan en vacío (10 a 20 mm de Hg; 160-165°C; 30 minutos) el fenol que queda y el catalizador.

25. El producto final constituye el éster.

Las características antioxidantes de los productos de este invento se ensayaron en el laboratorio con resultados favorables. La tendencia general se confirmó con ensayos en mo-



tores (secuencia II B, motor de gasolina V 8/1967 Oldsmobile).

La fórmula de base a la que se añade el aditivo está compuesta por un sulfonato de calcio, un fenato de calcio y un ditiofosfato de zinc.

5. Se obtuvieron las calificaciones siguientes, que expresan la oxidación media del motor (nota ideal: 10):

- Fórmula de base + producto del Ejemplo 1 - AER 8,6
- Fórmula de base + producto del Ejemplo 5 - AER 7,9

A título comparativo cabe señalar el valor siguiente:

10. te:

- Fórmula de base + bis-succinimida - AER 7,2

El conjunto de los resultados anteriores demuestran bien la importante mejora que aportan los aditivos para aceite lubricante obtenidos según este invento y caracteriza el progreso técnico que tales productos nuevos han permitido realizar.

15.

- . . -

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente francesa nº 71.26.025 del 8 de Julio de 1971.

20.

1. Procedimiento para la preparación de nuevos aditivos para aceites lubricantes, combustibles y carburantes, a los que, en su incorporación, mejoran las propiedades detergentes, dispersantes y antioxidantes, caracterizado porque se hacen reaccionar difenilolpropano con un ácido o anhídrido succínico que contiene a lo menos una cadena alifática de 30 áto-

25.

404631



mos de carbono a lo menos, y preferentemente, de unos 50 átomos de carbono a lo menos, neutralizándose posteriormente con una amina las composiciones que contienen el éster formado.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que los ácidos succínicos sustituidos proceden de la reacción del ácido o anhídrido maleico con una poliolefina de peso molecular superior a 400, tales como polietileno, polipropileno, polibutileno, poliisobutileno o poliolofina clorada.

10. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la esterificación se conduce a temperaturas entre 50 y 300°C, durante un tiempo de reacción de 1 a 10 horas.

15. 4.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la amina neutralizante de las composiciones que contienen el éster formado, se eligen entre poliaminas tales como dietilentriamina, trietilentetramina, tetractilpenpentamina o pentaetilenhexamina.

20. 5.- Procedimiento para la preparación de nuevos aditivos para aceites lubricantes, combustibles y carburantes.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 13 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 7 de Julio de 1971

p.a. JAIME ISERN

p.p.

  
Firmado: JOSE F. NIETO

