

406508

106508

Int. Cl.²: COIF, CIOM

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un^a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: THE LUBRIZOL CORPORATION

RESIDENCIA: P.O. Box 3057, Euclid Station, CLEVELAND, Ohio 44117 U.S.A.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION QUE CONTIENE BARIO BASICO, SOLUBLE EN ACEITE.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 179.159 del 9-9-71

RMB.-

POOR QUALITY

406508



1

Esta invención se refiere a nuevas composiciones de materia adecuadas para uso como aditivos de lubricantes y a los métodos para su preparación. Más especialmente, se refiere a composiciones que contienen bario básico, solubles en aceite, preparadas por reacción de (A) una base de bario con una mezcla que comprende (B) un fenol, (C) por lo menos un ácido graso y (D) por lo menos un alcohol monohídrico alifático, conteniendo cada uno de los reactivos C y D una cadena lineal de átomos de carbono de manera que por lo menos 26 átomos de carbono en forma de cadena lineal se encuentran presentes en la combinación de dichos reactivos C y D, siendo la relación de equivalentes de reactivo A a la combinación de reactivos B, C y D por lo menos alrededor de 1,5:1.

5

10

15

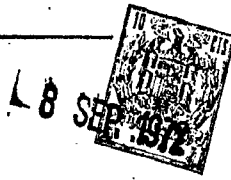
Las sales básicas de bario del aceite de esperma han sido utilizadas desde hace tiempo como aditivos para lubricantes, especialmente en los fluidos de transmisión automática, fluidos hidráulicos y similares. Ayudan a estos lubricantes a proporcionar una transmisión suave de la energía entre los platos del embrague y similares cuando los mismos se ponen en contacto, evitando así los ruidos "chirriantes" y otros problemas. La preparación y uso en esta forma de las sales básicas de bario del aceite de esperma están descritos, por ejemplo, en la patente estadounidense nº 2.989.463.

20

25

Recientemente el Gobierno de Estados Unidos ha emprendido una acción para evitar que se dé muerte a las ballenas, de las cuales se obtiene el aceite de esperma, e impedir que se extingan. Por lo tanto, se ha "secado" la única fuente de aceite de esperma y ha sido necesario encontrar

30



406508

1 sustitutos de las sales básicas de bario del mismo que puedan ser producidos económica y eficientemente y que comuniquen las mismas propiedades ventajosas a los lubricantes.

5 Un objeto principal de esta invención, por lo tanto, es producir útiles aditivos para lubricantes.

Otro objeto es producir aditivos para lubricantes que mejoren la transmisión de energía en las transmisiones automáticas y similares.

10 Otro objeto es producir sales básicas de bario que, cuando se incorporan a los lubricantes transmisores de energía, mejoran sus propiedades de lubricación.

15 Todavía otro objeto es producir composiciones que puedan sustituir a las sales básicas de bario del aceite de esperma como aditivos para lubricantes y que comuniquen las mismas propiedades que las sales del aceite de esperma.

Otros objetos serán en parte evidentes y en parte se pondrán de manifiesto en lo que sigue.

20 El reactivo A en las composiciones de esta invención es una base de bario. Puede ser óxido, hidróxido, sulfuro o hidrosulfuro de bario o similar; se prefieren el óxido y el hidróxido.

25 El reactivo B es un fenol. Se puede utilizar fenol no sustituido o fenoles sustituidos con grupos alquilo inferior, como cresoles, etilfenoles, butilfenoles y similares, pero es preferible emplear un fenol que contenga un sustituyente alquilo de alrededor de 6 átomos de carbono como mínimo, como heptilfenol, ii-isobutilfenol, N-decilfenol, tetrapropenilfenol, octadecilfenol, poli-isobutenfenol y similares. También pueden utilizarse los cicloalquilfenoles.

30 El fenol puede contener otros grupos sustituyentes además

406508



1 de los grupos alquilo o cicloalquilo, por ejemplo, halógeno,
nitro, éter, éster y radicales similares. También son útiles
los productos de condensación de aldehidos de los fenoles
antes descritos.

5 El reactivo C es un ácido graso. En el sentido uti-
lizado aquí, el término "ácido graso" significa un ácido
que puede ser obtenido por hidrólisis de un aceite vegetal
o animal natural. Puede ser un ácido puro o una mezcla de
ácidos. Los ácidos adecuados son ácido palmítico, ácido es-
teárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido del tall-oil,
10 ácidos derivados del aceite de palma, aceite de soja o gra-
sas y aceites animales y similares. Se prefieren los ácidos
que contengan alrededor de 16-20 átomos de carbono.

15 El reactivo D es un alcohol monohídrico alifático
y puede ser ilustrado por n-decanol, isodecanol, dodecanol,
tridecanol, tetradecanol, alcohol oleílico, alcohol estearí-
lico, alcohol palmítico y mezclas de alcoholes primarios
normales en el intervalo C₁₂₋₂₀, como las que se pueden ob-
tener por el procedimiento Cxo.

20 La selección de reactivos C y D se realiza de mane-
ra que por lo menos se encuentren 26 átomos de carbono en
una configuración de cadena lineal en la combinación de di-
chos componentes. Así, si el reactivo C es ácido palmítico,
el reactivo D debe contener una cadena lineal de 10 átomos
de carbono como mínimo y si el reactivo C es ácido estearico
25 u oleico, el reactivo D puede contener una cadena lineal de
8 átomos de carbono como mínimo.

30 Como ya se ha mencionado, la relación de equivalen-
tes de reactivo A (la base de bario) a la combinación de
reactivos B, C y D en la mezcla de reacción que conduce a

406508



1 los productos de esta invención es por lo menos alrededor
de 1,5:1. Habitualmente, esta relación es de 3:1 como mí-
mo y puede ser hasta de 10:1. En el sentido utilizado aquí,
el término "equivalente" es un peso del reactivo utilizado
5 igual a su peso equivalente. Para las bases de bario, el
peso equivalente es la mitad del peso molecular, mientras
que para los fenoles y alcoholes monohídricos y los ácidos
monocarboxílicos el peso equivalente es igual al peso mole-
cular.

10 Las cantidades relativas de reactivos B, C y D pue-
den variar dentro de amplios límites. En general, la rela-
ción ponderal de cada uno de los reactivos C y D al reacti-
vo B será superior a 1; habitualmente estará comprendida
entre 1,1:1 y 4,0:1 aproximadamente. La relación de peso
15 equivalente de reactivo C a reactivo D está comprendida
habitualmente entre alrededor de 0,5:1 y 2:1.

Además de los reactivos antes descritos, la mezcla
de reacción contiene habitualmente un diluyente que puede
ser un aceite mineral, nafta de petróleo, queroseno, xile-
no o similar. Se prefiere especialmente el aceite mineral
20 porque las composiciones han de ser incorporadas a un acei-
te mineral para preparar un lubricante.

La mezcla de reacción también puede contener una
pequeña cantidad de agua (generalmente no mayor de alrede-
dor del 5 %, calculada sobre el peso del reactivo A, aun-
que en algunos casos puede utilizarse una cantidad mayor)
que contribuye a fluidificar la base de bario. Es neces-
ario separar este agua durante la formación del producto.
25 Esto se consigue fácilmente, ya que la reacción se lleva a
cabo normalmente a unos 120-200°C, a cuya temperatura des-

406508



1

5

10

15

20

25

30

tila el agua. Además de cualquier agua agregada para fluidificar el compuesto de bario, también es separada a estas temperaturas el agua presente como agua de hidratación en el reactivo A.

El orden de adición de los reactivos no es crítico y puede variar ampliamente. Con frecuencia es conveniente agregar el reactivo A a una mezcla de reactivos B, C y D. Sin embargo, algunas veces puede ser ventajoso agregar el reactivo C después del reactivo A o añadir los reactivos A y C poco a poco y alternativamente. También puede emplearse un orden de adición inverso, donde B, C y D son agregados sobre A, en forma de mezcla o en porciones.

Después de la preparación de la composición básica de bario por el método antes descrito, habitualmente se prefiere hacer reaccionar dicha composición con dióxido de carbono con objeto de reducir su basicidad valorable. El tratamiento con dióxido de carbono se efectúa normalmente a unos 120-200°C y habitualmente se continúa hasta que el índice de basicidad de la composición (fenolftaleína como indicador) es inferior a 10 aproximadamente. Al parecer este tratamiento ejerce dos efectos beneficiosos: en primer lugar, clarifica la mezcla del proceso y la hace más soluble en aceite y en segundo lugar, permite la incorporación de una cantidad de bario considerablemente mayor en el producto. Es evidente que este último efecto solamente se puede conseguir cuando en la mezcla de reacción existe una cantidad apreciable de compuestos de bario insolubles en aceite. Así, es importante que la etapa de carbonatación, si se utiliza, preceda a cualquier separación (por ejemplo por filtración) de los compuestos de bario insolubles en aceite de la mez-



406508

1 cla de reacción.

5 También es con frecuencia ventajoso hacer reaccionar las composiciones de esta invención, después de su formación, con ácido antranílico a unos 100-140°C. La cantidad de ácido antranílico empleada es habitualmente alrededor de 1-5 % en peso, calculada sobre la cantidad de sal básica de bario. El tratamiento con ácido antranílico frecuentemente mejora las propiedades de inhibición de la oxidación y corrosión de los lubricantes que contienen las composiciones de esta invención.

10

La preparación de las composiciones de esta invención es ilustrada por los siguientes ejemplos. Todas las partes se dan en peso.

EJEMPLO 1

15

Se calienta a 132°C bajo nitrógeno, con agitación, una mezcla de 2926 partes de aceite mineral, 300 partes (1,56 equivalentes) de heptilfenol y 347 partes (1,64 equivalentes) de una mezcla de alcoholes primarios normales C₁₂₋₁₈. Se añaden con agitación 248 partes de monohidrato de hidróxido de bario durante media hora, mientras se recoge agua por destilación. Cuando ha cesado el desprendimiento de agua, la mezcla se seca durante 15 minutos a 137°C. Después se añaden 713 partes (2,6 equivalentes) de una mezcla eutéctica de ácidos palmítico y esteárico seguido por 1702 partes (20,6 equivalentes en total) de monohidrato de hidróxido bórico, siendo agregado este último poco a poco a lo largo de 3,5 horas, mientras el agua se separa de nuevo por destilación. La temperatura se eleva a 150°C durante la parte final de la adición de hidróxido bórico. Después se hace pasar dióxido de carbono por la mez-

20

25

30

406508



1 cla a 150°C, durante dos horas y cuarto y se purga con ni-
trógeno a 150°C. Finalmente se añade un material auxiliar
de la filtración y la mezcla se filtra, dando una solución
al 53 % en aceite mineral de la sal básica de bario dese-
5 da que contiene 37,06 % de cenizas de sulfato bórico.

EJEMPLO 2

Una mezcla de 1849 partes del producto del Ejem-
plo 1 y 111 partes de aceite mineral se calienta a 45°C y
se añaden 40 partes de ácido antranílico. La mezcla se ca-
lienta a 110-120°C durante 1 hora y se filtra con adición
10 de un auxiliar de filtración. El producto contiene 33,04 %
de cenizas de sulfato bórico.

EJEMPLO 3

A una mezcla de 142 partes (0,5 equivalentes) de
15 ácido esteárico, 134 partes (0,5 equivalentes) de alcohol
oleílico, 115 partes (0,6 equivalentes) de heptilfenol y
1100 partes de aceite mineral se añaden lentamente, a la
temperatura ambiente, 674 partes (8 equivalentes) de óxido
de bario. Tiene lugar una reacción exotérmica que hace que
20 la temperatura ascienda a 70°C. Se añaden gradualmente
101 partes de agua, con lo que la temperatura sube a 120°C.
La mezcla se mantiene durante 4 horas a 130-140°C y después
se calienta a 160°C durante media hora para eliminar las
materias volátiles. Después se hace pasar dióxido de carbo-
no a 145-150°C hasta reacción neutra frente a fenolftaleína.
25 Finalmente, se filtra utilizando un material auxiliar de
filtración. El filtrado es una solución al 50 % en aceite
mineral de la sal básica de bario deseada, que contiene
34,99 % de cenizas de sulfato bórico.

406508



EJEMPLO 4

1 Se calienta a 76°C una mezcla de 368 partes (1,3
equivalentes) de ácido oleico, 150 partes (0,8 equivalen-
tes) de heptilfenol, 260 partes (1,3 equivalentes) de al-
5cohol tridecílico, 1515 partes de aceite mineral y 32 par-
tes de agua y se añaden a lo largo de 7 minutos, a 76-92°C,
184 partes de monohidrato de hidróxido bórico. A lo largo
de unas 2 horas se añade monohidrato de hidróxido bórico
adicional, hasta un total de 982 partes (10,4 equivalentes).
10 Después la mezcla se calienta a 145-157°C y se hace pasar
dióxido de carbono durante 2 horas. Después de haber separa-
do todo el agua, el producto se filtra dando una solución
al 54 % en aceite mineral de la sal básica de bario deseada,
con un contenido en cenizas de sulfato bórico del 36,2 %.

EJEMPLO 5

15 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 4, se obtie-
ne una sal básica de bario a partir de 150 partes (0,8 equi-
valentes) de heptilfenol, 368 partes (1,3 equivalentes) de
ácido oleico, 982 partes (10,4 equivalentes) de monohidrato
de hidróxido bórico, 370 partes (1,75 equivalentes) de una
20 mezcla de alcoholes primarios normales C₁₂₋₁₄, 1405 partes
de aceite mineral y 32 partes de agua. El producto contiene
36,07 % de cenizas de sulfato bórico.

EJEMPLO 6

25 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 4, se prepa-
ra una sal básica de bario a partir de 760 partes (2,6 equi-
valentes) de ácido oleico, 347 partes (1,64 equivalentes)
de una mezcla de alcoholes primarios normales C₁₂₋₁₈,
1950 partes (20,6 equivalentes) de monohidrato de hidróxido
30 bórico, 300 partes (1,56 equivalentes) de heptilfenol,

406508

L 8 SEP 1972



1 2900 partes de aceite mineral y 65 partes de agua. El producto es una solución al 53 % en aceite mineral y contiene 37,19 % de cenizas de sulfato bórico.

EJEMPLO 7

5 Una mezcla de 1845 partes del producto del Ejemplo 6 y 115 partes de aceite mineral se calienta a 45°C y se añaden 40 partes de ácido antranílico. Después la mezcla se calienta a 110-120°C durante 1 hora y se filtra. El producto contiene 33,89 % de cenizas de sulfato bórico.

EJEMPLO 8

10 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 4, se prepara una sal básica de bario a partir de 150 partes (0,8 equivalentes) de heptilfenol, 368 partes (1,3 equivalentes) de ácido oleico, 982 partes (10,4 equivalentes) de monohidrato de hidróxido bórico, 324 partes (1,3 equivalentes)
15 de alcohol oleílico, 1451 partes de aceite mineral y 32 partes de agua. El producto, una solución al 56 % en aceite mineral, contiene 35,65 % de cenizas de sulfato bórico.

EJEMPLO 9

20 Se añaden 1950 partes (20,6 equivalentes) de monohidrato de hidróxido bórico, a lo largo de 20 minutos, sobre 3000 partes de aceite mineral a 140°C, mientras se separa el agua por destilación. Después se añaden 300 partes de alcohol tridecílico y la mezcla se purga con nitrógeno.
25 Se añade lentamente una mezcla de 720 partes (2,6 equivalentes) de ácido de tall-oil y 300 partes (1,56 equivalentes) de heptilfenol; en un punto se interrumpe la adición y se agregan 220 partes más de alcohol tridecílico (2,6 equivalentes en total). La mezcla se calienta a 150°C durante dos horas y cuarto y después se hace pasar dióxido de
30



406508

1 carbono a 150°C. Después de separar todas las materias/volátiles, se filtra la mezcla dando la solución deseada al 52 % en aceite mineral de una sal básica de bario que contiene 33,75 % de cenizas de sulfato bórico.

5 EJEMPLO 10

Se calienta a 115-120°C durante 1 hora una mezcla de 1960 partes del producto del Ejemplo 9 y 40 partes de ácido antranílico y después se filtra, dando el producto deseado que contiene 33,63 % de cenizas de sulfato bórico.

10 EJEMPLO 11

15 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 4, se prepara una sal básica de bario a partir de 720 partes (2,6 equivalentes) de ácido de tall-oil, 300 partes (1,56 equivalentes) de heptilfenol, 1900 partes (20,1 equivalentes) de monohidrato de hidróxido bórico, 347 partes (1,64 equivalentes) de una mezcla de alcoholes primarios normales C₁₂₋₁₈ y 65 partes de agua. El producto, una solución al 53 % en aceite mineral de la sal básica deseada, contiene 37,79 % de cenizas de sulfato bórico.

20 EJEMPLO 12

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2, se prepara un aducto de ácido antranílico del producto del Ejemplo 11. Se obtiene en forma de solución al 50 % en aceite mineral y contiene 33,58 % de cenizas de sulfato bórico.

25 EJEMPLO 13

30 Se obtiene una sal básica de bario utilizando los reactivos y siguiendo el procedimiento del Ejemplo 11, a excepción de que se emplean 300 partes (3,2 equivalentes) de fenol en lugar del heptilfenol. Se obtiene un producto similar.



EJEMPLO 14

1 Se calienta a 100-105°C una mezcla de 300 partes
(1,56 equivalentes) de heptilfenol, 347 partes (1,64 equi-
valentes) de una mezcla de alcoholes primarios normales
5 C₁₂₋₁₈ y 2000 partes de aceite mineral y se añaden a lo lar-
go de 18 minutos 1960 partes (20,7 equivalentes) de monohi-
drato de hidróxido bórico. La mezcla se calienta a 150°C y
se recoge el agua por destilación. Después de haber recogido
10 98 partes de agua, se añaden 360 partes de ácido de tall-
oil a lo largo de 20 minutos. Se prosigue la destilación del
agua durante 2,5 horas y después se añaden 360 partes más
(2,6 equivalentes en total) de ácido de tall-oil. Después de
media hora más de calefacción, se hace pasar dióxido de car-
bono por la mezcla a 145-150°C durante 3 horas. La mezcla se
15 purga con nitrógeno hasta que se ha separado prácticamente
toda la materia volátil y después se añaden 1098 partes de
aceite mineral y la mezcla se filtra utilizando un material
auxiliar de la filtración. El filtrado es la solución desea-
da al 51 % de la sal básica de bario conteniendo 36,6 % de
20 cenizas de sulfato bórico.

EJEMPLO 15

A una mezcla de 1783 partes de aceite mineral, 182
partes (0,9 equivalentes) de heptilfenol y 300 partes (1,5
equivalentes) de una mezcla de alcoholes primarios normales
25 C₁₂₋₁₄, a 135°C, se añaden 1135 partes (12 equivalentes) de
monohidrato de hidróxido bórico a lo largo de 1 hora. Des-
pués se añaden 384 partes (1,5 equivalentes) de ácido palmí-
tico, a lo largo de 1 hora a 140-150°C. La mezcla se calien-
ta a 150°C durante media hora y después se hace pasar dióxi-
30 do de carbono durante 3 horas. Finalmente se purga con ni-



406508

1 trógeno a 150°C para separar las materias volátiles y se
filtra, utilizando un material auxiliar de la filtración.
El producto es la solución deseada al 50 % en aceite mine-
5 ral de una sal básica de bario, con un contenido en cenizas de sulfato bórico del 36,4 %.

Como ya se ha mencionado, las composiciones de esta invención son útiles como aditivos para mejorar la transmisión de energía y evitar los "chirridos". Como tales, pueden ser empleadas en una variedad de composiciones lubricantes a base de diversos aceites de viscosidad lubricante, comprendidos los aceites lubricantes naturales y sintéticos y sus mezclas. Las composiciones consideradas comprenden principalmente los fluidos de transmisión automática, lubricantes transaxiales y fluidos hidráulicos, pero también otros aceites lubricantes y composiciones grasas pueden beneficiarse de la incorporación de estas composiciones.

Los aceites naturales son los aceites animales y aceites vegetales (v.g. aceite de castor, aceite de manteca), así como los aceites lubricantes minerales refinados con disolvente o refinados con ácido de los tipos parafínico, nafténico o parafínico-nafténico mixto. También son aceites de base útiles los aceites de viscosidad lubricante derivados de la hulla o pizarra. Los aceites lubricantes sintéticos son los aceites hidrocarbonados y aceites hidrocarbonados halogenados como olefinas polimerizadas e interpolimerizadas (v.g. polibutilenos, polipropilenos, copolímeros de propileno-isobutileno, polibutilenos clorados, etc.); alquilbencenos (v.g. dodecilmencenos, tetradecilmenceno, dinonilmencenos, d1(2-etilhexil)bencenos, etc.); polifenilos (v.g. bifenilos, terfenilos, etc.) y similares. Los po-

406508



1 límeros e interpolímeros de óxido de alquileo y sus deri-
vados en los que los grupos hidroxilo terminales han sido
5 modificados por esterificación, eterificación, etc., cons-
tituyen otra clase de aceites lubricantes sintéticos cono-
cidos. Son ilustrados por los aceites preparados por poli-
merización de óxido de etileno o de óxido de propileno, los
ésteres alquílicos y arílicos de estos polímeros de polioxi-
alquileo (v.g. éter metílico de poli-isopropilenglicol con
un peso molecular medio de 1000, éter difenílico de polieti-
10 lenglicol con un peso molecular de 500-1000, éter dietílico
de polipropilenglicol con un peso molecular de 1000-1500,
etc.) o ésteres monocarboxílicos o policarboxílicos de los
mismos, por ejemplo los ésteres de ácido acético, ésteres
de ácidos grasos mixtos C_3-C_8 o el diéster de oxoácidos
15 C_{13} de tetraetilenglicol. Otra clase adecuada de aceites
lubricantes sintéticos son los ésteres de ácidos dicarboxí-
licos (v.g. ácido ftálico, ácido succínico, ácido maleico,
ácido azelaico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido fu-
márico, ácido adípico, dímero de ácido linoleico, etc.) con
20 una variedad de alcoholes (v.g. alcohol butílico, alcohol
hexílico, alcohol dodecílico, alcohol 2-etilhexílico, pen-
taeritritol, etc.). Son ejemplos de estos ésteres el adipa-
to de dibutilo, sebacato de di(2-etilhexilo), fumarato de
di-n-hexilo, sebacato de dioctilo, acelato de di-isooctilo,
25 acelato de di-isodécilo, ftalato de dioctilo, ftalato de
didecilo, sebacato de de dieicosilo, diéster 2-etilhexíli-
co del dímero de ácido linoleico, el éster complejo forma-
do por reacción de 1 mol de ácido sebácico con 2 moles de
tetraetilenglicol y 2 moles de ácido 2-etilhexanoico y si-
30 milares. Los aceites a base de silicio, como los aceites

406508

8 SEP 1972



1 de polialquilsiloxano, poliarilsiloxano, polialcoxisiloxano
o poliariloxisiloxano y aceites de silicato constituyen
otra clase útil de lubricantes sintéticos (v.g. silicato
de tetraetilo, silicato de tetrakispropilo, silicato de tetra-
5 tra(2-etilhexilo), silicato de tetra-(4-metil-2-tetraetilo),
silicato de tetra-(p-terc-butilfenilo), hexil(4-metil-2-
pentoxi)disiloxano, poli(metil)siloxanos, poli(metilfenil)-
siloxanos, etc.). Otros aceites lubricantes sintéticos son
los ésteres líquidos de los ácidos que contienen fósforo
10 (v.g. fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, éster
dietílico de ácido decanofosfónico, etc.), tetrahidrofura-
nos poliméricos y similares.

En general, se disuelven alrededor de 0,05-20,0
partes (en peso) de la composición de esta invención en
15 100 partes de aceite para producir un lubricante satisfac-
torio. La invención también considera el uso de otros adi-
tivos en combinación con los productos de esta invención.
Estos aditivos son, por ejemplo, detergentes y dispersantes
del tipo con o sin cenizas, agentes inhibidores de la oxi-
dación y de la corrosión, agentes depresores del punto de
20 fluidez, mejoradores del índice de viscosidad, agentes de
presión extrema, agentes "de escurrimiento", estabilizantes
del color y agentes antiespumantes.

Los detergentes que contienen cenizas son ilustra-
dos por las sales básicas y neutras solubles en aceite de
25 metales alcalinos o alcalino-térreos con ácidos sulfónicos,
ácidos carboxílicos o ácidos organofosfóricos caracteriza-
dos por contener por lo menos un enlace directo carbono-
fósforo, como los preparados por tratamiento de un polímero
olefínico (v.g. poli-isobuteno con un peso molecular de
30

406508



1 1000) con un agente fosforizante como tricloruro de fósforo,
heptasulfuro de fósforo, pentasulfuro de fósforo, tricloruro
de fósforo y azufre, fósforo blanco y un haluro de azufre o
5 cloruro fosforotioico. Las sales más comúnmente utilizadas
de estos ácidos son las de sodio, potasio, litio, calcio,
magnesio, estroncio y bario.

El término "sal básica" se utiliza para designar
las sales metálicas en las que el metal se encuentra en can-
tidades estequiométricamente superiores a las del radical
ácido orgánico. Los métodos comúnmente empleados para prepa-
10 rar las sales básicas implican el calentamiento de una solu-
ción en aceite mineral de un ácido con un exceso estequiomé-
trico de un agente metálico neutralizante como el óxido,
hidróxido, carbonato, bicarbonato o sulfuro metálico, a una
15 temperatura superior a 50°C y filtración de la masa resulta-
nte. El uso de un "promotor" en la operación de neutraliza-
ción para favorecer la incorporación de un gran exceso de
metal es conocido también. Son ejemplos de compuestos útiles
como promotores las sustancias fenólicas como fenol, naftol,
20 alquifenol, tiofenol, alquifenol sulfurado y productos de
condensación de formaldehído con una sustancia fenólica; al-
coholes como metanol, 2-propanol, alcohol botílico, cellosol-
ve, carbitol, etilenglicol, alcohol estearílico y alcohol
ciclohexílico; y aminas como anilina, fenilendiamina, feno-
25 tiazina, fenil- β -naftilamina y dodecilamina. Un método espe-
cialmente eficaz de preparación de las sales básicas consis-
te en mezclar un ácido con un exceso de un compuesto neutra-
lizante básico de metal alcalino-térreo, un compuesto promo-
tor fenólico y una pequeña cantidad de agua y carbonatar la
mezcla a temperatura elevada, por ejemplo a 60-200°C.
30



406508

1 Los detergentes y dispersantes sin cenizas están
ilustrados por los interpolímeros de un monómero solubili-
zante en aceite, v.g. metacrilato de decilo, éter vinil-
decílico o una olefina de elevado peso molecular, con un
5 monómero que contiene sustituyentes polares, v.g. acrilato
de aminoalquilo o acrilato de poli(oxietileno)sustituído;
las sales amínicas, amidas e imidas de ácidos monocarboxí-
licos o dicarboxílicos solubles en aceites como ácido esteá-
rico, ácido oleico, ácido de tall-oil y ácido succínico sus-
10 tituído con radicales alquilo o alquenilo de elevado peso
molecular. Son especialmente útiles como detergentes sin ce-
nizas las poliaminas aciladas y compuestos nitrogenados si-
milares que contienen por lo menos alrededor de 54 átomos
de carbono, como las descritas en la patente estadounidense
15 nº 3.272.746; productos de reacción de estos compuestos con
otros reactivos como compuestos de boro, compuestos de fós-
foro, epóxidos, aldehidos, ácidos orgánicos y similares y
ésteres de ácidos succínicos sustituidos con radicales hidro-
carburo como los descritos en la patente estadounidense
20 nº 3.381.022.

Los agentes de presión extrema y los agentes inhi-
bidores de la corrosión e inhibidores de la oxidación están
ilustrados por los hidrocarburos alifáticos clorados como
parafina clorada; sulfuros y polisulfuros orgánicos como di-
25 sulfuro de bencilo, disulfuro de bis(clorobencilo), tetra-
sulfuro de dibutilo, aceite de esperma sulfurado, éster me-
tílico sulfurado de ácido oleico, alquilfenol sulfurado,
dipenteno sulfurado y terpeno sulfurado; hidrocarburos fos-
fosulfurados como el producto de reacción de un sulfuro de
30 fósforo con trementina o con oleato de metilo; ésteres del



406508

1 fósforo, comprendidos principalmente los fosfitos de dihidro-
carburo y trihidrocarburo como fosfito de dibutilo, fosfito
de diheptilo, fosfito de dicitclohexilo, fosfito de pentilfe-
nilo, fosfito de dipentilfenilo, fosfito de tridecilo, fos-
5 fito de diestearilo, fosfito de dimetilnaftilo, fosfito de
oleil-4-pentilfenilo, fosfito de polipropilen(peso molecu-
lar 500)fenilo, fosfito de di-isobutilfenilo; tiocarbamatos
metálicos, como dioctilditiocarbamato de cinc y heptilfenil-
ditiocarbamato de bario; fosforoditioatos de metales del
10 Grupo II, como dicitclohexilfosforoditioato de cinc, dioctil-
fosforoditioato de cinc, di(heptilfenil)fosforoditioato de
bario, dinonilfosforoditioato de cadmio y la sal de cinc de
un ácido fosforoditioico producido por reacción de pentasul-
furo de fósforo con una mezcla equimolecular de alcohol iso-
15 propílico y alcohol n-hexílico.

Es posible formar las composiciones lubricantes de
esta invención disolviendo los diversos aditivos, o sus so-
luciones en aceite, directamente en un aceite mineral. Sin
embargo, en general es más conveniente y se prefiere prepa-
20 rar concentrados aditivos que contienen dos o más de los adi-
tivos deseados y disolver estos concentrados en el aceite
mineral para formar la composición lubricante final.

Además de las composiciones lubricantes que contie-
nen una importante cantidad de un aceite lubricante y canti-
dades menores de diversos aditivos incluidos las composicio-
25 nes que contienen bario básico aquí descritas, se consideran
como parte de esta invención los fluidos hidráulicos del
tipo de emulsión de agua en aceite.

Las composiciones lubricantes típicas de acuerdo
30 con esta invención se encuentran en las Tablas I y II. Las

18 SEP



406508

1 composiciones A-D, indicadas en la Tabla I, son fundamentalmente útiles como fluidos de transmisión automática. Las composiciones E-G, en la Tabla II, son fundamentalmente útiles como fluidos hidráulicos para tractores. La composición

5 H, en la Tabla II, es un fluido hidráulico del tipo de emulsión principalmente útil en las bombas de excéntricas y similares. Las cantidades dadas son para los productos químicos efectivos y no comprenden el aceite mineral diluyente. En todos estos, las composiciones de bario básico de esta

10 invención comunican propiedades similares a las obtenidas previamente con las sales básicas de bario del aceite de esperma.

TABLA I

		Partes en peso			
		A	B	C	D
15	Aceite mineral (base de fluido de transmisión automática)	88,42	88,66	99,0	99,0
	Producto del Ejemplo 5	-	-	-	1,0
	Producto del Ejemplo 8	-	-	1,0	-
	Producto del Ejemplo 10	0,54	0,54	-	-
20	Sal de cinc de una mezcla de ácido poli-isobutenilsuccínico y ácido bis(clorofenil)-fosfinoditiico	2,08	-	-	-
	Sal de cinc de ácido bis(alquil(C ₁₀₋₁₂ fenil)fosfinoditiico	-	1,23	-	-
25	Mecla de oleamida-linoleamida	0,26	-	-	-
	Sulfonato cálcico básico de bright-stock	1,09	1,09	-	-
	Agente de hinchamiento de juntas de resina hidrocarbónica	3,52	-	-	-
30	Mejorador del índice de viscosidad poli(metacrilato de aminoalquilo)	4,09	8,48	-	-

- 20 406508



1

TABLA I (continuación)

	Partes en peso			
	A	B	C	D
Agente antiespumante de sílica	0,02	0,02	-	-

5

TABLA II

	Partes en peso			
	E	F	G	H
Aceite mineral (base para fluido hidráulico)	90,05	90,16	93,64	-
Aceite mineral (nafténico)	-	-	-	57,86
Agua	-	-	-	40,00
Producto del Ejemplo 6	-	2,27	-	-
Producto del Ejemplo 11	2,38	-	-	-
Producto del Ejemplo 14	-	-	2,17	0,53
Di-Isocetilfosforoditioato de cinc	2,16	2,16	2,16	0,27
bis(Heptilfenil)fosforoditioato de cinc	-	-	-	0,39
Agente de hinchamiento de juntas de resina hidrocarbonada	2,34	2,34	-	-
Petroleosulfonato bórico básico	1,06	1,06	1,06	-
Mezcla de anhídrido poli-isobutenilsuccínico y monooleato de polioxietilensorbitano	-	-	-	1,03
Mezcla de terc-alquil(C ₁₁₋₁₄)-aminas primarias	-	-	-	0,11
Lecitina	-	-	-	0,34
Poli-isobuteno	1,48	1,48	-	-
Terpolímero de acetato de vinilo, éter etilvinílico y fumarato de dialquilo C ₁₂₋₁₄	0,09	0,09	-	-
Mejorador del índice de viscosidad poli(metacrilato de alquilo)	-	-	0,53	-

30



406508

1

REIVINDICACIONES

5

10

1. Un procedimiento para la preparación de una composición que contiene bario básico, soluble en aceite, que consiste en hacer reaccionar (A) una base de bario con una mezcla constituida por (B) un fenol, (C) por lo menos un ácido graso y (D) por lo menos un alcohol monohídrico alifático, conteniendo cada uno de los reactivos C y D una cadena lineal de átomos de carbono tal que por lo menos se encuentren presentes 26 átomos de carbono en la configuración de cadena lineal en la combinación de dichos reactivos C y D, siendo la relación de equivalentes de reactivo A a la combinación de reactivos B, C y D alrededor de 1,5:1 como mínimo.

15

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, que comprende la operación adicional de hacer reaccionar dióxido de carbono hasta que el índice de basicidad de la composición (con indicador de fenolftaleína) es inferior a 10 aproximadamente.

20

3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, en el que el reactivo B es un fenol que contiene un sustituyente alquilo que contiene alrededor de 6 átomos de carbono como mínimo.

25

4. Un procedimiento según la Reivindicación 3, en el que el reactivo C contiene alrededor de 16 a 20 átomos de carbono.

30

5. Un procedimiento según la Reivindicación 4, en el que el reactivo D es una mezcla de alcoholes primarios normales C₁₂₋₂₀.

6. Un procedimiento según la Reivindicación 5, en el que el reactivo C es un ácido de tall-oil.

406508



- 1 7. Un procedimiento según la Reivindicación 6, en el que el reactivo B es heptilfenol.
8. Un procedimiento según la Reivindicación 7, en el que el reactivo A es óxido bórico o hidróxido bórico.
- 5 9. Un procedimiento según la Reivindicación 8, en el que la relación de equivalentes de reactivo A a la combinación de reactivos B, C y D es de 3:1 como mínimo; la relación ponderal de cada uno de los reactivos C y D al reactivo B está comprendida aproximadamente entre 1,1:1 y 4:1
- 10 10. Un procedimiento según la Reivindicación 2, que comprende además la operación de hacer reaccionar con alrededor de 1-5 % en peso de ácido antranílico, basado sobre la cantidad de la composición que contiene bario básico a unos 100-140°C.
- 15 11. Un procedimiento según la Reivindicación 4, que comprende la operación adicional de hacer reaccionar con alrededor de 1 a 5 % en peso de ácido antranílico, basado sobre la cantidad de la composición que contiene bario básico, a unos 100-140°C.
- 20 12. Un procedimiento según la Reivindicación 6, que comprende la operación adicional de hacer reaccionar con alrededor de 1 a 5 % en peso de ácido antranílico, basado sobre la cantidad de composición que contiene bario básico, a unos 100-140°C.
- 25 13. Un procedimiento según la Reivindicación 8, que comprende la operación adicional de hacer reaccionar con alrededor de 1 a 5 % en peso de ácido antranílico, basado sobre la cantidad de la composición que contiene bario
- 30

NR

406508



1 básico, a unos 100-140°C.

14. Se reivindica por último como objeto sobre
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solici-
ta: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSI-
5 CION QUE CONTIENE BARIO BASICO, SOLUBLE EN ACEITE".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en
la presente Memoria descriptiva que consta de veinticuatro
páginas mecanografiadas.

Madrid, 8 de Septiembre de 1.972

BERNARDO UNGRIA

B. U.
M

10

15

20

25

30

M