

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

7 FEB. 1977

PATENTE DE INVENCION

(1) NUMERO	(10) A 1
(21) 433.294	
(22) FECHA DE PRESENTACION	
23-12-1974	

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
428.268	26-12-1973	Estados Unidos

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08L//C10G; C10M	

(64) TITULO DE LA INVENCION

UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN COMPUESTO ORGANICO QUE CONTIENE NITROGENO, UTIL COMO ADITIVO DE COMBUSTIBLES Y LUBRICANTES.

(71) SOLICITANTE (ES)

THE LUBRIZOL CORPORATION

(72) DOMICILIO DEL SOLICITANTE

29400 Lakeland Blvd., P.O. Box 17100, Euclid Station, CLEVELAND, Ohio 44117 Estados Unidos.

(73) INVENTOR (ES)

Carl Walter Stuebe de nacionalidad estadounidense, el cual ha cedido sus derechos a la Cía. solicitante.

(74) TITULAR (ES)

(75) REPRESENTANTE

D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

1

TITULO: COMPOSICIONES ORGANICAS QUE CONTIENEN NITRO-  
GENO, PROCEDIMIENTO PARA OBTENER AQUELLAS Y  
COMBUSTIBLES Y LUBRICANTES.

5

INVENTOR: Carl Walter Stuebe

ESTRACTO DE LA INVENCION

10

Composiciones orgánicas obtenidas por reacción de un compuesto amino, un aldehído o cetona y un hidrocarburo halogenado que tiene al menos 10 átomos de carbono son útiles como aditivos de lubricantes y combustibles líquidos. Particularmente útiles son composiciones en las que el compuesto amino es alquileno poliamina, el aldehído es formaldehído y el hidrocarburo es un polímero o interpolímero clorado de una C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub> olefina - 1.

15

Campo de la invención

Esta invención se refiere a composiciones útiles como aditivos de combustibles y lubricantes. Mas particularmente corresponde a composiciones obtenidas por reacción de un compuesto amino, un aldehído o cetona y un hidrocarburo halogenado de al menos diez átomos de carbono. La invención se refiere además a composiciones de lubricantes y combustibles líquidos que contienen cantidades pequeñas pero efectivas de estas composiciones que contienen nitrógeno.

20

Breve descripción de la técnica precedente.

25

El uso de composiciones orgánicas, que contienen nitrógeno y azufre en productos petrolíferos tales como combustibles líquidos y lubricantes como aditivos para mejorar una o mas características funcionales del producto es bien conocido. Tales características como anticorrosividad, detergencia, capacidad de dispersión, resistencia a la oxidación y similares son sustancialmente mejoradas por el uso de cier

30

1       tos aditivos.

5       La Patente Norteamericana 3.275.554 describe las poli-  
olefin poliaminas, los métodos para obtener tales poliami-  
nas y lubricantes que las contienen, mientras que la Patente  
10       Norteamericana 3.373.112 revela el uso de trishidrocar-  
bil alquilen poliaminas como detergentes para aceites lu-  
bricantes así como métodos para obtener tales poliaminas.  
Las Patentes Norteamericanas 3.275.554; 3.454.555; 3.438.757;  
15       3.565.804 y 3.574.576 entre otras, describen la preparación  
y uso de aminas y alquileno poliaminas que tienen sustitu-  
yentes hidrocarbólicos de alto peso molecular. Estas paten-  
tes están expresamente incorporadas aquí como referencia  
por su revelación de hidrocarburos sustancialmente alifá-  
ticos halogenados que contienen al menos 10 átomos de car-  
20       bono, métodos para obtener tales hidrocarburos y métodos  
para hacerlos reaccionar con aminas y poliaminas para pro-  
ducir hidrocarbilaminas.

25       A pesar del actual estado de la técnica, la crecien-  
te exigencia del trabajo de las máquinas y el deseo de man-  
tener las máquinas limpias y el funcionamiento al máximo  
de eficacia para mas eficiente control de la polución, ha  
30       promovido una continua investigación de productos mas efi-  
caces y económicos tales como los que son objeto de esta  
solicitud.

25       Resumen de la Invención

30       Una nueva clase de composiciones que contienen nitró-  
genos orgánicos se ha encontrado ahora que es útil como a-  
ditivos de lubricantes y combustibles normalmente líquidos.  
Estas composiciones se obtienen reaccionando, a una tempe-  
ratura por encima de unos 20°C,

1 (A) al menos un compuesto amino que tiene al menos un átomo de nitrógeno directamente enlazado a, como mínimo un átomo de hidrógeno,

5 (B) al menos un compuesto carbonilo elegido del grupo que consta de aldehidos y cetonas que tienen de uno a unos treinta y seis átomos de carbono, y

10 (C) al menos un hidrocarburo halogenado que tiene como mínimo unos diez átomos de carbono en el que al menos un átomo de halógeno está directamente unido a un átomo de carbono alifático.

Descripción de la Invención.

15 Los compuestos amino (A) de esta invención se eligen del grupo que consta de aminas tales como monoaminas, hidroxiaminas, aminas heterocíclicas, poliaminas e hidroxipoliaminas. Para los propósitos de esta invención, las hidrazinas y las hidrazinas orgánicamente sustituidas están incluidas en la clase de compuestos amino (A). Mezclas de estos distintos compuestos amino que contienen dos o más de las aminas anteriores también se pueden emplear como compuestos amino (A).

20 Entre las aminas útiles para preparar las composiciones de esta invención están las monoaminas. Estas monoaminas pueden ser secundarias, es decir, aquellas que contienen una unión H-N- (en otras palabras, las que contienen solamente un átomo de hidrógeno unido directamente a un átomo de nitrógeno amino). No obstante, más preferentemente, contienen al menos un radical amino primario, es decir, un radical en el que un átomo de nitrógeno amino está unido directamente a dos átomos de hidrógeno. Estos compuestos amino (A) están sustituidos generalmente con radicales hi-

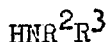
25

30

1 hidrocarbilo  $C_{1-30}$ . Preferentemente estos radicales hidrocarbilo son de naturaleza alifática y contienen entre uno y diez átomos de carbono. Son particularmente preferidos los radicales hidrocarbilo alifáticos saturados que contienen  
5 de uno a diez átomos de carbono.

Los radicales hidrocarbilo de las monoaminas de esta invención pueden ser alifáticos, cicloalifáticos y radicales aromáticos ( que incluyen radicales alifático- y cicloalifáticoaromáticos y radicales aromático- y alifáticoalifáticos).

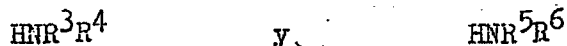
10 Entre las monoaminas preferidas útiles en la ejecución de la presente invención están las aminas de fórmula general  $HNR^1R^2$  en la que  $R^1$  es un radical alquilo de hasta 10 átomos de carbono y  $R^2$  es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de hasta 10 átomos de carbono. Otra clase de monoaminas preferidas son las monoaminas aromáticas de fórmula general



en la que  $R^2$  es un radical fenilo, alquil fenilo, naftilo o alquil naftilo de hasta 10 átomos de carbono y  $R^3$  es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de hasta diez átomos de carbono o  $R^2$ . Ejemplos representativos de estas monoaminas son etil amina, dietil amina, n-butil amina, di-n-butil amina, alil amina, isobutil amina, coco amina, estearil amina, lauril amina, metil lauril amina, oleil amina, anilina, parametil anilina, difenil amina, bencil amina, tolil amina, metil-2-ciclohexil amina, etc. También se pueden utilizar mezclas de dos o mas de tales aminas.

30 El compuesto amino (A) también puede ser una hidroxiamina. Tales compuestos son los análogos derivados hidroxiamina.

1 hidrocarbólicos de las monoaminas antes descritas. Las hidroximonoaminas preferidas tienen la siguiente fórmula general



5 donde  $\text{R}^3$  es un radical alquilo o hidroxil sustituido de hasta 10 átomos de carbono,  $\text{R}^4$  es un átomo de hidrógeno o  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^5$  es un hidroxifenilo, alquilfenilo, naftilo o alquilnaftilo de hasta diez átomos de carbono y  $\text{R}^6$  es un átomo de hidrógeno o  $\text{R}^5$  previniendo que al menos uno de  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^4$  y al menos uno de  $\text{R}^5$  y  $\text{R}^6$  es hidroxid derivado.

10 Hidroxiaminas adecuadas son etanolamina, di-3-propanolamina, 4-hidroxibutilamina, dietanolamina, n-metil-2-propanolamina, 3-hidroxianilina, N-hidroxietil etilendiamina, N,N-di(hidroxipropil)propilendiamina, dietanolamina y tris(hidroximetil)metilamina, etc. Si bien, en general, se emplean como reactivos las hidroxiaminas que tienen un solo radical hidroxil, también se pueden utilizar las que contienen más. También se pueden utilizar mezclas de dos o más hidroxiaminas.

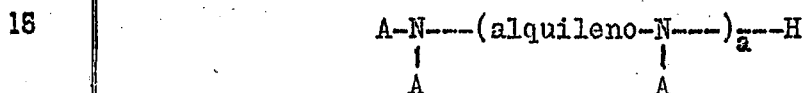
20 Las aminas heterocíclicas también son útiles como compuestos amino para preparar las composiciones de esta invención. El ciclo también puede tener insaturación y puede estar sustituido con radicales alquilo, alquenoilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo. Además, el ciclo también puede tener otros heteroátomos tales como oxígeno y azufre u otros átomos de nitrógeno incluyendo los que no tienen nitrógeno unido a átomos de hidrógeno. En general, estos ciclos tienen anillos de 3 a 10, preferiblemente de 5 a 6 miembros. Entre tales heterociclos útiles como compuestos amino (A) están las aziridinas, azetidinas, azolidinas, tetra y dihidropiridinas, pirroles, piperidinas, imidazoles, indoles, di y te-

25

30

1 trahidroimidazoles, di y tetrahidropiridinas, piperazinas,  
isocindoles, purinas, morfollnas, tiamorfollnas, N-aminoal-  
quil morfollnas, N-aminoalquil tiomorfollnas, azepinas, azo-  
5 cinas, azoninas, azecinas y tetra, di y perhidroderivados  
de cada uno de los anteriores y mezclas de dos o mas de es-  
tos heterociclos. Las aminas heterociclicas preferidas son  
las aminas de 5 y 6 miembros saturadas, especialmente las  
piperidinias, piperazinas y morfollnas como se indicaba en  
los ejemplos anteriores.

10 Poliaminas e hidroxipoliaminas son tambien utiles co-  
mo compuestos amino en la preparacion de composiciones de  
esta invencion. Entre estas poliaminas estan las alquilenopoliaminas que incluyen las que concuerdan en su mayor parte con la formula



en la que A es un numero entre 1 y 10, preferentemente entre  
2 y 8; cada A es independientemente un atomo de hidrogeno,  
un radical hidrocarbiloico o un radical hidroxi hidrocarbiloico  
20 que tiene hasta unos 30 atomos y alquilenop es un radical  
hidrocarbiloico divalente de 1 a 18 atomos de carbono. Pre-  
ferentemente A es un radical alifatico de hasta unos 10 ato-  
mos de carbono y "alquilenop" es un radical alquilenop mas ba-  
jo que tiene entre 1 y 10, preferentemente 2 a 6, atomos de  
25 carbono. Especialmente preferidas son las alquilenopoliami-  
nas en las que cada A es hidrogeno siendo las etilen polia-  
minas las mas preferidas. Tales alquilenop poliaminas incluyen  
metilen poliamina, etilen poliaminas, butilen poliaminas,  
propilen poliaminas, pentilen poliaminas, hexilen poliaminas,  
30 heptilen poliaminas, etc. Los homologos mas altos de tales

1 aminas y amino alquil piperazinas relacionadas también se incluyen.

5 Ejemplos de poliaminas útiles como compuestos de amino en esta invención son especialmente : etilen diamina, tri-  
tilen tetramina, tris(2-aminoetil) amina, propilen diamina, trimetilen diamina, hexametilen diamina, decametilen diamina, octametilen diamina, di(heptametilen) triamina, tripropilen tetramina, tetraetilen pentamina, trimetilen diamina, penta-  
10 etilen hexamina, di(trimetilen) triamina, 2-heptil-3-(2-aminopropil) imidazolina, 1,3-bis(2-aminoetil) imidazolina, 1-(2-aminopropil) piperazina, 1,4-bis(2-aminoetil) piperazina, 2-metil-1-(2-aminobutil) piperazina, etc. Homólogos mas altos se obtienen condensando dos o mas de las alquilen a-  
minas antes expuestas e igualmente son útiles cuando son  
15 mezclas de dos o mas de las poliaminas antes descritas.

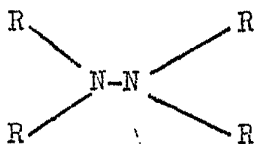
Las etilen poliaminas, como se indicó anteriormente, son especialmente útiles por razones de coste y efectividad. Tales poliaminas se describen en detalle bajo el título "Diaminas y Aminas mas altas" en "Encyclopedia of chemical  
20 Technology", Second Edition, Kirk and Othmer, Volumen 7, páginas 27-39, Interscience Publishers, División de John Wiley and Sons, 1965. Tales compuestos se preparan lo mas cómodamente por reacción de un cloruro de alquileno con amoniaco o por reacción de una etilen imina con un reactivo  
25 para abrir el anillo tal como el amoniaco, etc. Estas reacciones dan lugar a la formación de mezclas un poco complejas de alquilen poliaminas, que contienen productos de condensación cíclicos tales como piperazinas. Estas mezclas son particularmente útiles para preparar las composiciones  
30 de esta invención. Por otra parte también se pueden obte-

1 ner productos completamente satisfactorios utilizando al-  
quilen poliaminas puras.

5 Como resulta claro de la definición anterior de (A)  
las hidroxipoliaminas, por ejemplo, las alquilen poliaminas  
que tienen uno o mas sustituyentes hidroxialquilo sobre  
los átomos de nitrógeno, también son útiles como compuestos  
amino de esta invención. Las hidroxialquil alquilen polia-  
minas preferidas son aquellas en las que el radical hidro-  
xialquílico es un radical hidroxialquílico mas bajo, es  
10 decir, que tiene menos que 10 átomos de carbono. Ejemplos  
de tales hidroxialquil poliaminas incluyen N-(2-hidroxietil)  
etilen diamina, N,N'-bis(2-hidroxietil) etilen diamina,  
1-(2-hidroxietil) piperazina, mono-hidroxipropil dietilen  
triamina, di-hidroxipropil tetraetilen pentamina, N-(3-hi-  
droxibutil) tetrametilen diamina, etc.

15 Homólogos mas altos tales como los obtenidos por con-  
densación de las hidroxialquil alquilen aminas antes des-  
critas por medio de radicales amino o de radicales hidroxi  
asi como mezclas de las anteriores son igualmente útiles.

20 El compuesto de amina (A) también puede ser hidrazi-  
na o una organo hidrazina de la fórmula general



25 en la que cada R es independientemente hidrógeno o un radi-  
cal hidrocarbilo C<sub>1-30</sub>, siendo al menos un R un átomo de  
hidrógeno. Los otros radicales R son preferentemente radi-  
cales alifáticos C<sub>1-C<sub>10</sub></sub>. Mas preferentemente al menos dos  
radicales R son hidrógeno. Mas preferentemente, al menos  
30 dos radicales R unidos al mismo átomo de nitrógeno son hi-

1 drógeno y los radicales R restantes son radicales de hasta diez átomos de carbono.

5 Cuando el compuesto amino (A) es una hidrazina, esta es mas preferentemente la propia hidrazina o una hidrazina monosustituída. Además de la hidrazina o hidrazinas sustituidas, se pueden utilizar también sales inorgánicas adecuadas que producen los compuestos amino libres bajo las condiciones de la reacción, tales como sulfato e hidrocloreuro de hidrazina.

10 Ejemplos de hidrazinas sustituidas son metilhidrazina, N,N-dimetilhidrazina, N,N'-dimetilhidrazina, fenilhidrazina, N-fenil-N'-etilhidrazina, N-(p-tolil)-N'-(n-butil)hidrazina, N-(p-nitrofenil)-N-metilhidrazina, N,N' di-(p-clorofenil)hidrazina, N-fenil-N'-ciclohexilhidrazina, etc.

15 También se pueden utilizar mezclas de dos o mas de los compuestos amino antes descritos en la preparación de las composiciones de esta invención.

20 También se pueden utilizar como componente (A) de la presente invención adecuados derivados análogos de los compuestos amino antes descritos. Tales compuestos son sustituidos con radicales que no interfieren en la reacción de (A) con los otros componentes (B) y (C), de la invención. En otras palabras, son inertes en las condiciones utilizadas para llevar a cabo la invención. De tales compuestos amino se puede decir que son sustancialmente de naturaleza hidrocarbónica. Por tanto, cuando se hace referencia en esta especificación y en las reivindicaciones del apéndice a radicales "hidrocarbilo" se debe comprender, a menos que expresamente se indique de otro modo, que la referencia se hace también a radicales sustancialmente hidrocarbilo. Los

25

30

1 radicales substancialmente hidrocarbilo son aquellos que  
no contienen sustituyentes no-hidrocarbólicos que de modo  
significativo afectan la naturaleza o propiedades del hi-  
drocarbilo del radical a propósito de su utilización según  
5 se describió anteriormente, tales como solubilidad en el  
aceite, estabilidad a la oxidación, etc. Por ejemplo, es  
evidente, en el contexto de esta invención, que un radical  
alquilo C<sub>20</sub> puramente hidrocarbólico y un radical alquilo  
C<sub>20</sub> con un radical metil mercapto o metoxi serían substan-  
10 cialmente similares en sus propiedades con vistas a su uti-  
lización en esta invención y, de hecho, se podrían recono-  
cer como equivalentes en esta invención por alguien de co-  
nocimiento normal en la materia. Es decir, alguien que co-  
nozca la materia podrá admitir que ambos radicales son  
15 "substancialmente hidrocarbólicos".

Ejemplos no limitantes de sustituyentes que no alte-  
ran significativamente la naturaleza hidrocarbólica de los  
radicales hidrocarbólicos o alifáticos de esta invención  
son los siguientes:

20 Eter(especialmente radicales hidrocarbiloxi y parti-  
cularmente alcoxi de hasta diez átomos de carbono).

Oxa, por ejemplo, uniones -O- en una cadena hidrocar-  
bólica principal.

Nitro

25 Ciano

Fluor

Tioéter(especialmente tioéteres alquílicos C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>).

Tia, por ejemplo, uniones -S- en una cadena hidrocar-  
bólica principal.

30 Sulfinilo

1 Sulfonylo

5 En general, si están presentes tales sustituyentes no hidrocarbólicos, no habrá mas que aproximadamente dos de tales sustituyentes por cada 10 átomos de carbono en el radical hidrocarbólico y preferiblemente no mas que uno por cada 10 átomos de carbono. No obstante, en general, es mas preferible que tales sustituyentes no estén presentes y que los radicales hidrocarbólico de esta invención sean puramente hidrocarbólicos.

10 Los compuestos carbonilo (B) utilizados en esta invención pueden ser aldehidos o cetonas que contienen de uno a treinta y seis átomos de carbono. Los compuestos carbonilo que contienen de uno a diez átomos de carbono y no tienen insaturación del enlace carbono-carbono son particularmente preferidos. Estos aldehidos y cetonas pueden ser alifáticos, aromáticos, cíclicos y heterocíclicos. Ejemplos de aldehidos útiles comprenden formaldehido, acroleína, acetaldehido, benzaldehido, octodecanal-1, adipodialdehido, y los derivados trialdehidos por reducción de ácido linoleico trimerizado (es decir, ácido "trimero"). Como es evidente de los ejemplos antes citados los aldehidos de esta invención pueden tener uno, dos, tres o mas radicales aldehido por molécula. Un aldehido particularmente preferido para utilizar en esta invención es el formaldehido. Para 25 los propósitos de esta especificación y las reivindicaciones del apéndice, se ha de comprender que el formaldehido incluye trimeros y polimeros reversibles del formaldehido (por ejemplo, trioxano, tetraoxano, paraformaldehido, etc.), disoluciones acuosas de formaldehido (por ejemplo, formalina y precursores tales como el formal (es decir, el dime-

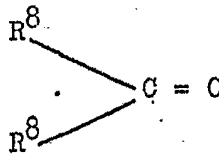
30

1 til acetal del formaldehído).

Entre los aldehídos preferidos para utilizar como (B) en esta invención están los de la fórmula general



5 en la que  $R^7$  es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, arilo o alquil arilo de hasta 18 átomos de carbono. De igual modo las cetonas preferidas son de la fórmula general



10 en la que cada radical  $R^8$  es un radical alquil arilo o alquil arílico de hasta 18 átomos de carbono. Son particularmente preferidos los aldehídos y las cetonas en los que  $R^7$  es un átomo de hidrógeno o  $R^7$  y  $R^8$  son radicales alquilo de hasta 10 átomos de carbono.

15 Entre las cetonas que son útiles como compuestos carbonilo en esta invención están acetona, acetofenona, ciclohexanona, acetilciclohexano, benzofenona, 4-octilbenzofenona, p-quinona, ortonaftoquinona, 2,4-pentanodiona, octadecanona-2, metilvinilcetona, etc. La acetona y los precursores de ésta (por ejemplo, el dietil cetal) están entre las cetonas preferidas.

25 El tercer reactivo (C) en esta invención es un hidrocarburo halogenado de al menos 10 átomos de carbono, en el que al menos un átomo de halógeno está directamente unido a un átomo de carbono alifático. Como se indicó antes tales compuestos son bien conocidos en la materia. Ejemplos específicos comprenden cloruro de p-terciario octil bencilo, 1-yodo-decano 3-bromo-triacontano, 6-cloro-tetracontano, 3-yodo-tetradecano, etc. También se pueden utilizar mezclas

30

1 de tales compuestos. No obstante, es preferible que los hidrocarburos halogenados contengan al menos veinticinco átomos de carbono, lo mas preferible al menos cincuenta átomos de carbono y que el halógeno sea cloruro.

5 Si bien muchos compuestos puros conocidos caen dentro de estas clases preferidas, a menudo se prefiere utilizar derivados halogenados de polímeros olefínicos. Estos derivados halogenados oscilan en un intervalo de peso molecular medio ( $\bar{M}_n$ ) de 400 a aproximadamente 100.000 (todavía pueden ser útiles derivados de peso molecular mas alto y realmente preferidos cuando se desea que el producto tenga propiedades mejoradoras de la viscosidad en un aceite lubricante). Especialmente útiles son derivados que tienen  $\bar{M}_n$  oscilando de unos 500 a unos 5.000. Tales compuestos

10 tienen  $\bar{M}_n$  de 600, 800, 1.900, 2.500, 3.000, etc. Estos derivados contienen como media al menos un átomo de halógeno por molécula de polímero olefínico hasta una media de aproximadamente un átomo de halógeno por veinticinco átomos de carbono en una molécula de polímero olefínico. Por ejemplo,

15 un derivado clorado de un polímero de peso molecular 1.000 contendría un promedio de al menos 35,5 gramos de cloro por 1035,5 gramos de derivado clorado. Si bien son útiles en esta invención hidrocarburos bromados y yodados, los hidrocarburos clorados son particularmente preferidos.

20

25 Los polímeros de olefinas a partir de los cuales se obtienen los derivados halogenados antes descritos son polímeros de un alqueno o mezclas de alquenos, tales como monocolefinas que tienen de 2 a 20 átomos de carbono. Particularmente preferidos son homopolímeros e interpolímeros

30 de 1-olefinas que tienen de unos 2 a 6 átomos de carbono

1 tales como etileno, propileno, 1-buteno, isobuteno, 1-pen-  
teno, y 1-hexeno. Con todo, también se pueden utilizar po-  
limeros de 1-octeno, 2-metil-1-hepteno, 3-ciclohexil-1-bu-  
teno, y 2-metil-5-propil-1-hexeno así como polimeros de  
5 olefinas medias de 2 a 20, preferentemente 4 a 8, carbonos,  
es decir, olefinas en las que la unión olefinica no está  
en la posición terminal, tales como 2-buteno, 3-penteno y  
4-octeno.

También se pueden utilizar interpolimeros de las o-  
10 lefinas antes descritas como materiales de origen para  
los hidrocarburos alifáticos halogenados de la presente in-  
vención. Tales interpolimeros incluyen, por ejemplo, los  
preparados por polimerización de isobuteno con etileno;  
etileno con propileno; propileno con isopreno; etileno y  
15 piperileno; 1-hexeno con 1,3-hexadieno; 1-octeno con 1-he-  
xeno; 1-hepteno con 1-penteno; 3-metil-1-buteno con 1-oc-  
teno; 3,3-dimetil-1-penteno con 1-hexeno; isobuteno con  
ambos propeno y etileno, etc.

La proporción relativa de monómeros olefinas alifá-  
20 ticas a otros monómeros polimerizables en los precursores  
poliméricos de los hidrocarburos halogenados de la presen-  
te invención se eligen preferiblemente de manera que pro-  
duzcan polimeros que son sustancialmente alifáticos. Es de-  
cir, no contienen componentes no-alifáticos que significa-  
25 tiva o sustancialmente afecten su carácter o propiedades  
alifáticas con respecto a su utilización en esta invención.

Estos polimeros también son sustancialmente saturados  
después de la halogenación. En otras palabras, no contienen  
insaturación que substancial o significativamente afecten  
30 su carácter o propiedades a propósito de esta invención.

1 Así los polímeros deberían contener al menos el 80%, prefe-  
riblemente al menos el 95%, de unidades saturadas derivadas  
de una monoolefina alifática y no mas que el 5% de uniones  
olefínicas sobre la base del número total de uniones cova-  
5 lentes carbono-carbono presentes. Ejemplos específicos de  
tales interpolímeros incluyen el copolímero de 95% (en peso)  
de isobuteno con 5% de aleno; el terpolímero de 98% de iso-  
buteno con 1% de piperileno y 1% de 1-penteno; el terpolí-  
mero de 95% de isobuteno con 2% de 1-buteno y 3% de estire-  
10 no; el terpolímero de 95% de isobuteno con 4% de propeno  
y 1% de butadieno; el copolímero de 80% de 1-hexeno con  
20% de 1-hepteno; el terpolímero de 90% de isobuteno con  
2% de ciclohexeno y 8% de propeno; etc. (todos los porcen-  
tajos y partes en esta especificación y en las reivindica-  
15 ciones del apéndice son porcentajes en peso y partes en pe-  
so a menos que se especifique de otro modo).

Polímeros clorados y bromados de buteno, particular-  
mente de isobuteno, son especialmente preferidos para uti-  
lizar en esta invención. Tales polímeros se obtienen de mo-  
do conveniente por polimerización de un buteno tal como  
20 isobuteno usando un catalizador de Friedel-Crafts tal como  
cloruro de aluminio, trifluoruro de boro, tetracloruro de  
titanio o similares. Cuando se utiliza isobuteno comercial  
en la polimerización, el polímero puede contener una peque-  
ña cantidad de unidades polimerizadas de 1-buteno o 2-bu-  
25 teno que a menudo están presentes como impurezas en el iso-  
buteno comercial. Para los fines de esta invención, un  
poliisobuteno puede contener de este modo pequeñas propor-  
ciones de 1-buteno o 2-buteno polimerizados o interpolimeri-  
30 zados.

1            Los hidrocarburos halogenados antes descritos, se  
preparan convenientemente por tratamiento de hidrocarburos  
adecuados, tales como polímeros descritos anteriormente,  
con un agente halogenante tal como cloro, bromo, N-bromo-  
5 succinimida, N-yodo-ftalimida, etc. Tales técnicas son bien  
conocidas a los expertos en la materia. Por ejemplo, el  
tratamiento se puede llevar a cabo simplemente por contac-  
to del hidrocarburo con el agente halogenante a una tempe-  
ratura de aproximadamente 50°C, preferiblemente de unos  
10 80°C, a cualquier temperatura por debajo del punto de des-  
composición de la mezcla de reacción. Habitualmente tales  
halogenaciones se llevan a cabo entre 80 y 250°C, siendo  
determinada la temperatura exacta por la naturaleza parti-  
cular del agente halogenante y el hidrocarburo que se halo-  
15 gena. Las cantidades relativas de hidrocarburo y agente  
halogenante utilizadas en la reacción son tales que propor-  
cionen la incorporación de al menos aproximadamente una  
media de proporción de un átomo de halógeno por molécula  
de hidrocarburo y hasta una proporción de aproximadamente  
20 un átomo de halógeno por 25 átomos de carbono alifáticos  
en las moléculas de hidrocarburos. Tales cantidades, en la  
mayor parte de los casos, son aproximadamente 1 mol del  
hidrocarburo y al menos aproximadamente un mol del agente  
halogenante.

25            Los hidrocarburos halogenados útiles en la presente  
invención contienen una media de al menos 1 y a menudo 2  
o mas, tal como 10, partes atómicas de halógeno por molé-  
cula de hidrocarburo, especialmente en casos en los que el  
hidrocarburo es de peso molecular relativamente alto tal  
30 como 1.000 o mas alto. En la mayor parte de los casos, los

1 contenidos en halógeno de tales hidrocarburos halogenados  
están entre un 0,1 % y 15 %, preferentemente entre un 2 %  
y un 9 % del peso total del hidrocarburo halogenado. Por  
5 supuesto, para obtener los polímeros mas altamente haloge-  
nados, se utilizan dos o mas moles del agente halogenante  
por cada mol de polímero que se halogena. Como se indicó  
antes, los hidrocarburos halogenados contienen un máximo  
de aproximadamente un átomo de halógeno por 25 átomos de  
carbono.

10 La halogenación se puede llevar a cabo en presencia  
de un disolvente o diluyente substancialmente inerte tal  
como tetracloruro de carbono, cloroformo, clorobenceno,  
benceno, etc. La reacción a menudo es acompañada por la  
15 formación de haluro de hidrógeno que simplemente se puede  
dejar escapar de la mezcla de reacción a medida que avanza  
el tratamiento. La composición química exacta del polímero  
halogenado no siempre es bien conocida; no obstante, se sa-  
be que tal producto, como medio, contiene aproximadamente  
uno o mas sustituyentes halógenos por molécula.

20 También es posible obtener un polímero halogenado a-  
decuado por interpolimerización de, por ejemplo, isobuteno,  
con un monómero halogenado tal como cloropreno, bromuro de  
vinilo, etc, eligiendo una proporción adecuada de olefina  
polimerizable no-halogenada a halo-olefina polimerizable  
25 para conseguir un contenido en halógeno en el interpolímero  
dentro de los límites señalados anteriormente.

El método por el cual el halógeno se asocia al polí-  
mero de la olefina no es crítico para la práctica de esta  
invención mientras que al menos un átomo de halógeno se  
30 llegue a enlazar directamente a un átomo de carbono alifá-

1 tico. Por ello, se puede utilizar cualquier método conocido en la técnica de halogenación de hidrocarburos y los  
5 productos de tales métodos se consideran de uso como reactivos en esta invención. Además, está claro que se pueden utilizar mezclas de hidrocarburos halogenados.

En la puesta en práctica de esta invención, los reactivos anteriormente descritos (A), (B) y (C) se ponen en contacto a una temperatura de al menos unos 20 °C hasta el punto de descomposición de la mezcla de reacción durante un periodo de tiempo suficiente para que tenga lugar la  
10 reacción química. Por "punto de descomposición de la mezcla de reacción" se entiende la temperatura mas baja a la cual tiene lugar degradación térmica significativa de un reactivo, producto de reacción, o diluyente. Preferentemente  
15 la reacción se lleva a cabo entre unos 100 °C y unos 250 °C; mas preferiblemente, la temperatura de reacción está entre unos 125 °C y unos 175 °C. Como resultará evidente a los expertos en la materia, la duración de la reacción dependerá de variables bien conocidas tales como temperatura de la reacción, reactivos específicos, la calidad de los reactivos incluidos (esto es, reacciones en escala de laboratorio, escala planta piloto, o escala comercial), la presencia o ausencia de diluyentes, presión, y demás. La reacción se puede llevar a cabo durante un periodo de unas 0,1 horas  
20 a unas 48 horas generalmente entre una y diez horas aproximadamente. La reacción se puede realizar a presión superior a la atmosférica, a presión atmosférica, o a presión inferior a la atmosférica, pero normalmente se lleva a cabo a la presión atmosférica.

30 El orden de reacción de (A), (B) y (C) se puede va-

1 riar. Así, los reactivos se pueden hacer reaccionar simul-  
táneamente o en cualquier orden secuencial. Por ejemplo,  
la reacción se puede llevar a cabo mezclando (A), (B) y  
5 (C) simultáneamente o por reacción de (A) y (B) y luego  
reacción del producto con (C). Alternativamente se puede  
hacer reaccionar (A) con (C) y luego el producto con (B).  
No obstante, debido a consideraciones tales como la facili-  
dad con que la reacción se puede llevar a cabo, aumento de  
los rendimientos, y calidad de los productos obtenidos, el  
10 orden de reacción preferido es (A) con (B) seguido de la  
reacción con (C).

Generalmente los reactivos (A), (B) y (C) se utili-  
zan en las siguientes cantidades:

	<u>Reactivo</u>	<u>Intervalo<sup>1</sup></u>	<u>Intervalo preferido<sup>1</sup></u>
15	(A) Compuesto amino aproximadamente Equivalentes <sup>2</sup>	0,5-6	aproximadamente 1-5
	(B) Compuesto carbo aproximadamente nilg. Equivalen <sup>3</sup> tes	0,5-5	aproximadamente 1-3
20	(C) Hidrocarburo ha- logenado; canti- dad que contiene un átomo gramo de halógeno	1	1

1) por cantidad de (C) que contiene un átomo gramo de ha-  
lógeno.

2) Un equivalente de compuesto amino es el peso molecular  
25 medio del producto intermedio amino dividido por el nú-  
mero de grupos amino presentes en la molécula, por ejem-  
plo, la tetraetilen pentamina tiene cinco equivalentes  
por molécula y la piperacina tiene dos.

3) Similarmente un equivalente de carbonilo es el peso mo-  
30 lecular medio de compuesto dividido por el número de

1 grupos carbonilo presentes.

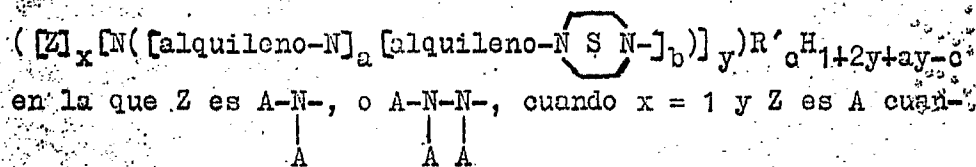
5 A menudo en la reacción de (A), (B) y (C), particularmente en la reacción de (A) y (C), o la reacción de (C) con el producto de la reacción de (A) y (B), es conveniente tener presente un aceptor de haluro de hidrógeno. Ejemplos de aceptores de haluro de hidrógeno que se pueden utilizar incluyen, carbonatos, bicarbonatos, óxidos, hidróxidos, aminas, en particular aminas terciarias (especialmente piridinas) y sales de ácidos orgánicos, tales como sales de ácidos monocarboxílicos, en particular sales de metales alcalinos y sales de metales alcalino terrosos de los aniones antes indicados son las preferidas. Especial preferencia se da a los carbonatos, bicarbonatos, óxidos e hidróxidos, dado que la utilización de estos compuestos ofrece la ventaja de que, por reacción con haluro de hidrógeno se forman solamente haluro, agua, y en algunos casos, dióxido de carbono. Aunque, en general, son particularmente adecuados aceptores de haluros de hidrógeno los compuestos carbonato, bicarbonato, óxido e hidróxido de los metales de los grupos I y II(a) y (b), se da preferencia a los compuestos de sodio, potasio, calcio, magnesio, litio y bario. Los carbonatos de los metales alcalinos (Na, K, Li) son especialmente preferidos.

25 Los aceptores de haluros de hidrógeno son empleados habitualmente en cantidades tales que estén presentes en la mezcla de reacción de aproximadamente 1 a 2 equivalentes gramo de estas sustancias por átomo gramo de halógeno presente. Generalmente, se utilizan aproximadamente de 0,5 a 2,0 moles de aceptor de haluro de hidrógeno por átomo gramo de haluro.

30

1 Frecuentemente, el control de la temperatura, la fil-  
tración, y la manipulación de la masa de reacción son fa-  
cilitados por la utilización de uno o mas diluyentes líqui-  
dos orgánicos substancialmente inertes. Diluyentes adecua-  
5 dos son xileno, tolueno, nafta de petroleo, extractos de  
textiles y similares. También se pueden utilizar como di-  
luyentes los reactivos sobrantes, particularmente los (B) y  
(C). Cuando se emplean, estos diluyentes generalmente cons-  
tituyen de un 10 % a un 80 % de la masa de reacción total,  
10 en volumen.

La formación de productos intermedios a partir de  
reactivos tales como (A) y (C) es bien conocida en la téc-  
nica. Ver, por ejemplo, la Patente Norteamericana 3.454.555  
y la Patente Norteamericana 3.438.757 que se incorporan a-  
15 qui para sus pertinentes exposiciones. Generalmente, tales  
productos intermedios se cree que en muchos casos son inter-  
medios amino que se pueden representar por la fórmula ge-  
neral:

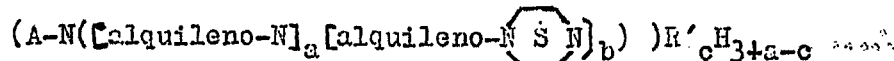


do x = 0; A es independientemente hidrógeno, un radical  
hidrocarbilo de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono,  
o un radical hidroxí-hidrocarbilo de hasta aproximadamente  
25 30 átomos de carbono con la condición de que los dos radi-  
cales A se pueden tomar juntos para formar un anillo de  
5 a 6 miembros anulares y hasta 12 átomos de carbono; al-  
quileno es como se definió anteriormente; R' es un radical  
hidrocarbilo que contiene al menos diez átomos de carbono.  
30 Preferentemente al menos veinticinco átomos de carbono; a

1 es una media de números de 0 a aproximadamente 10; b es  
una media de números de 0 a aproximadamente 5; a + 2b es  
una media de números de 1 a aproximadamente 10; c es una  
media de números de 1 a aproximadamente 10 y es igual a o  
5 menor que el número de grupos amino en la molécula; x es  
0 o 1; y es 0 o 1; y , x+y igual a 1.

El radical de hidrocarburo indicado por R' procede  
del hidrocarburo halogenado (C) y de este modo está limita-  
do con respecto a los parámetros indicados anteriormente  
10 en la descripción detallada de (C). De igual modo Z y el  
alquileo derivan del compuesto amino (A) y similarmente  
están limitados por los parámetros indicados en la descrip-  
ción detallada de (A).

Brevemente, cuando y=0 en la fórmula anterior la ex-  
15 presión se reduce a lo siguiente:  $ZR'_cH_{1-c}$  y recíprocamente  
cuando x=0, la expresión se reduce a



Las fórmulas representan aminas, poliaminas, hidroxiaminas,  
hidrazinas e hidroxialquil poliaminas hidrocarbólicas, en  
20 las que el sustituyente hidrocarbólico tiene un peso mole-  
cular de unos 140 a 100.000, preferiblemente de 700 a apro-  
ximadamente 5.000 de peso molecular medio. Descripciones  
adicionales de estos tipos de productos intermedios amino  
se pueden encontrar en la Patente Norteamericana antes  
25 mencionada 3.438.757, que también contiene una descripción  
detallada de como se obtienen. Brevemente, se mezclan el  
reactivo amino (A) y el reactivo halogenante (C), preferi-  
blemente en presencia de un aceptor de haluro de hidrógeno  
y un disolvente inerte, y se hacen reaccionar entre unos  
30 20 °C y aproximadamente 255 °C durante 1 a aproximadamente

1 24 horas.

5 En la forma de la invención elegida en la que (A) se hace reaccionar primero con (C) para formar el producto intermedio antes descrito que luego se hace reaccionar con (B), la reacción del producto intermedio amino con (B) se lleva a cabo a una temperatura de al menos 25 °C a aproximadamente 250 °C; preferiblemente a una temperatura entre unos 50 y aproximadamente 150 °C. La reacción normalmente se lleva a cabo durante un periodo de tiempo de aproximadamente 0,1 horas a 48 horas, preferiblemente unas 0,2 a aproximadamente 24 horas a la presión atmosférica.

10 Generalmente, los productos finales se obtienen simplemente por adición de al menos un compuesto carbonilo o precursor de este adecuado al producto intermedio amino en presencia o ausencia de un disolvente/diluyente inerte. En general, estos reactivos se mezclan en una proporción de aproximadamente 0,5 a 6,0, preferiblemente un 1 a aproximadamente 3 equivalentes de producto intermedio amino por equivalente de compuesto carbonilo. Disolventes o diluyentes substancialmente inertes adecuados para esta reacción incluyen disolventes de punto de ebullición relativamente bajo tales como pentano, heptano, benceno, tolueno, xileno, etc, así como materiales de alto punto de ebullición tales como aceite neutro disolvente, productos ligeros y varios tipos de productos a base de aceites lubricantes bien conocidos a los expertos en la materia. El producto se puede recuperar a partir de tales disolventes o diluyentes por procedimientos clásicos como destilación, evaporación, precipitación, etc, cuando se desee. Alternativamente, si el disolvente o diluyente es, por ejemplo, un

15

20

25

30

1 aceite de base lubricante, el producto se puede dejar en el disolvente o diluyente y utilizarlo para obtener una composición de aceite lubricante o combustible como se describe mas abajo.

5 En otra incorporación elegida (A) se hace reaccionar primero con (B) en las condiciones antes citadas para obtener un producto intermedio. Comunmente este producto contiene por lo menos un átomo de hidrógeno unido directamente e un nitrógeno. Este producto intermedio se hace reaccionar luego con (C) para obtener el producto final deseado.

10

Los siguientes ejemplos son incorporaciones específicamente elegidas de la presente invención.

Ejemplo 1

15

Una mezcla de 189 partes de una mezcla de poliaminas etilénicas disponibles en el comercio que estequiométricamente corresponde de modo substancial a tetraetilen penta-  
mina y caracterizada por un contenido en nitrógeno del 37 %  
y 66 partes de paraformaldehido en 300 partes de xileno se  
calienta a reflujo y se extrae el agua mediante destilación  
azeotrópica. A continuación se enfría a unos 60 °C y se añaden a la mezcla 740 partes de cloruro de poliisobutenilo  
Mn=740, contenido en cloro 4,8 %). La mezcla se calienta  
a continuación a aproximadamente 155 °C durante tres horas.  
Después de dejar enfriar, se trata la mezcla de reacción  
25 con 88 partes de una disolución acuosa de hidróxido sódico al 50 %. Se filtra la mezcla y el filtrado se destila azeotrópicamente y finalmente se separa a vacío a un máximo de 165 °C para obtener 834 partes de producto. Este producto se disuelve en 300 partes de xileno y se filtra para  
30 obtener un filtrado que luego se destila por completo pa-

1 ra obtener el producto final como un residuo. El producto final tiene un contenido en nitrógeno de 3,28 %.

Ejemplo 2

5 Una mezcla de 66 partes de paraformaldehído de 91% de pureza y 189 partes de la mezcla de etilen poliaminas descrita en el Ejemplo 1 en 300 partes de xileno se calienta a 125°C mientras se permite que destile de la mezcla el azeótropo agua/xileno. Cuando no se obtiene mas agua se añaden 462 partes de cloruro de dodecílbenzilo a la mezcla  
10 de reacción que a continuación se calienta a 150°C durante un total de seis horas. Se añaden a la mezcla de reacción 88 partes de disolución acuosa de hidróxido sódico al 50 %. A continuación se seca la mezcla por destilación azeotrópica y se separa totalmente a 150°C a presión reducida para obtener 540 partes de producto. Este producto se diluye con 230 partes de xileno hasta obtener una disolución que contiene el 70 % del producto. Esta disolución de producto tiene un contenido en nitrógeno de 5,36 %.

Ejemplo 3

20 Se hacen reaccionar del mismo modo que se describió en el Ejemplo 1, 66 partes de paraformaldehído y 189 partes de la mezcla de etilenpoliaminas descrita en el Ejemplo 1. A continuación se añaden a la mezcla de reacción 284 partes de un cloruro de poliisobutenilo (Mn 300, contenido en cloro 12,47 %). La mezcla se calienta a 130°C-150°C durante  
25 tres horas. A continuación se añaden 88 partes de una disolución acuosa de hidróxido sódico al 50 % a la mezcla de reacción que se filtra, se seca azeotrópicamente, se separa por completo a vacío y se filtra de la misma manera que  
30 se describió en el Ejemplo 1 para obtener un producto final

1 que tiene un contenido en nitrógeno del 14,4 %.

Ejemplo 4

5 Se hacen reaccionar 378 partes de la mezcla de etilen poliamina descrita en el Ejemplo 1 y 324 partes de una disolución acuosa de formaldehído (37 % de formaldehído) en 600 partes de xileno. La mezcla de reacción se seca azeotrópicamente para conseguir un líquido amarillo viscoso. Se añade mas xileno hata obtener una mezcla que se puede agitar y a la mezcla de reacción se añaden 1480 partes del  
10 cloruro de poliisobutenilo descrito en el Ejemplo 1. Se añaden a la mezcla de reacción 600 partes de xileno, y 100 partes de alcohol isopropílico así como alcohol amílico para mejorar su homogeneidad. A continuación la mezcla de reacción se calienta a reflujo a 130 °C durante cuatro  
15 horas y se trata con 176 partes de hidróxido sódico acuoso al 50 %. A continuación esta mezcla se seca azeotrópicamente por destilación de benceno/agua y finalmente se destila totalmente a vacío para obtener 1726 partes de producto final. El producto final tiene un contenido en nitrógeno  
20 de 3,89 % y se purifica ulteriormente disolviendolo en 600 partes de xileno y separando por filtración con ayuda de un filtro.

Ejemplos 5 a 9

25 Los Ejemplos 5 a 9 se llevan a cabo esencialmente del mismo modo que el Ejemplo 1 utilizando los reactivos y proporciones indicadas en la Tabla I.

1

TABLA I

Ejemplo	Compuesto amino (moles)	Hidrocarburo halogenado (moles)	Compuesto carbonilo (moles)
5	Etilen diamina(1)	Cloruro de polii-sobutenilo <sup>1</sup> (1)	Acetona(1)
6	Octadecil amina <sup>2</sup> (1)	Bromuro de octo-decilo <sup>2</sup> (1)	Trioxano(0,3)
7	Hidrazina (1)	Cloruro de polii-sobutenilo <sup>3</sup> (1)	Paraformaldehido (2)
8	Dietanol amina(1)	Cloruro de polii-sobutenilo <sup>3</sup> (1)	Paraformaldehido (1)
9	N-Aminopropil morfolina(1)	Cloruro de dodecibencil <sup>4</sup> (1)	Glioxal(0,5)

5

10

1- Como se describe en el Ejemplo 3.

2- Derivado del ácido esteárico comercial.

3- Como se describe en el Ejemplo 1

15

4- Como se describe en el Ejemplo 2

Ejemplo 10.

El ejemplo 10 se lleva a cabo de la misma manera que el Ejemplo 1 utilizando las mismas cantidades y reactivos descritos en el Ejemplo 1 excepto que los tres reactivos se añaden simultáneamente a la mezcla de xileno y luego se seca azeotrópicamente y se calienta a 150 °C durante cuatro horas. Destilando totalmente a vacío después del tratamiento general con hidróxido sódico acuoso se obtiene el producto final.

20

Ejemplo 11

A una mezcla de 162 partes de etilen poliamina del Ejemplo 1 y 101 partes de trietil amina se añade lentamente una mezcla de 1.000 partes de un cloruro de poliisobutenilo(Mn = 833) en 747 partes de aceite diluyente. La mezcla de reacción se calienta a 140-150 °C durante seis horas.

30

1 y luego se añaden 60 partes de paraformaldehído a 100-120°C.  
Se continúa el calentamiento a 150-160 °C durante dos ho-  
ras mientras la mezcla se burbujea lentamente con nitróge-  
no. A continuación se destila totalmente la mezcla a  
5 165 °C/30 mm y se filtra para obtener una disolución acti-  
va al 60 % del producto deseado en el aceite diluyente.  
Esta disolución tiene un contenido en nitrógeno de 1,80%.

Ejemplo 12

10 A una carga de 144 partes de  $\gamma$ -aminopropil morfolina  
enfriada a 6 °C se añaden 79,7 partes de formalina (37,7 %  
de formaldehído). La mezcla de reacción se agita durante  
una hora a 27 °C y a continuación se añaden 725 partes de  
cloruro de poliisobutenilo ( $M_n = 725$ , contenido en cloro  
4,9 %) en 400 partes de benceno a temperatura ambiente. La  
15 mezcla se calienta a reflujo (aproximadamente 75 °C) y se  
extrae el agua por destilación azeotrópica. Después de ca-  
lentar a 95 °C durante 5 horas, la mezcla se trata con  
200 partes de una disolución acuosa de hidróxido sódico  
al 20 %. Se extrae el agua por destilación azeotrópica y  
20 a continuación el producto se destila totalmente a vacío  
a 150 °C/10 mm de mercurio. El residuo se diluye con 472  
partes de aceite diluyente para obtener una disolución ac-  
tiva al 60 % que tiene un contenido en nitrógeno de 0,95%.

Ejemplo 13

25 Se calienta a 40-60 °C durante 1,5 horas una mezcla  
de 915 partes de etanolamina y 1.300 partes de formalina  
(36 % de formaldehído) y a continuación a 60-70 °C  
durante otras dos horas. A continuación se destila total-  
mente la mezcla de reacción a 50-75 °C/40-25 mm para obte-  
30 ner el residuo que se destila a una temperatura de 79-84°C/

1 9 mm para obtener el producto intermedio deseado. Se añaden  
lentamente 73 partes de este producto intermedio a 295 par-  
tes de cloruro de dodecibencilo a una temperatura de 60-  
90 °C. A continuación la mezcla de reacción se mantiene  
5 a 90-110 °C y finalmente se destila totalmente para obte-  
ner el producto deseado como un residuo.

Ejemplo 14

Se calienta a 90°C una mezcla de 758 partes de un  
cloruro de poliisobutenilo ( $\bar{M}_n = 758$ , contenido en cloro  
10 4,69 %) con 84 partes de una etilon poliamina que contiene  
una media entre 3 y 7 átomos de nitrógeno por molécula du-  
rante una hora. Se añaden diez partes de paraformaldehido  
y se aumenta lentamente la temperatura de reacción a 150°C  
durante dos horas. Se disuelve la mezcla en un gran volu-  
men de benceno y se lava cuatro veces con agua. A conti-  
15 nuación se destila totalmente el extracto de benceno a  
150°C/35 mm para obtener el producto deseado como un resi-  
duo que tiene un contenido en nitrógeno de 1,99 %.

Las composiciones de combustibles de la presente in-  
20 vención contienen una proporción fundamental de un combus-  
tible hidrocarburo normalmente líquido, habitualmente un  
combustible destilado del petróleo, tal como gasolina de  
aviación o de motores, combustible diesel o fuel oil, se-  
gún lo definido por la especificación ASTM D-396. Particu-  
25 larmente preferida es la gasolina, es decir, una mezcla de  
hidrocarburos que tienen punto de ebullición ASTM de apro-  
ximadamente 60 °C en el punto de destilación del 10 % a  
aproximadamente 205 °C en el punto de destilación del 90 %.  
Tales gasolinas son descritas además en la especificación  
30 ASTM D439-68T.

1 En general, estas composiciones de combustibles contienen  
una cantidad de las composiciones de esta invención sufi-  
ciente para dotar al combustible de propiedades dispersan-  
tes y detergentes; habitualmente esta cantidad es de 1 a  
5 50.000, preferiblemente 4 a 5.000 partes en peso del pro-  
ducto de la reacción por millón de partes en peso de com-  
bustible.

Como se indicó previamente, los productos de esta  
invención son útiles también como aditivos en la prepara-  
ción de composiciones de lubricantes en las que funcionan  
10 básicamente como detergentes y dispersantes, particularmen-  
te en las que el aceite está sometido a ambientes de altas  
temperaturas o a tensiones cíclicas tales como las encon-  
tradas en la parada y arranque de la conducción de automó-  
viles. Se pueden emplear en diversas composiciones de lu-  
15 bricantes con base en diversos aceites de viscosidad lu-  
bricante, incluyendo los aceites lubricantes naturales y  
sintéticos y mezclas de éstos. Estas composiciones lubri-  
cantes incluyen aceites lubricantes de cárter de motor pa-  
20 ra motores de combustión interna de encendido por chispa  
y de encendido por compresión, que incluyen motores de au-  
tomóviles y de camiones, motores de dos tiempos, motores  
de pistón de aviación, motores diesel de marina y ferroca-  
rril y similares. No obstante, los fluidos de transmisión  
25 automática, lubricantes del arbol de transmisión, lubri-  
cantes de engranajes, lubricantes para trabajado de metales,  
fluidos hidráulicos y otros aceites lubricantes y composi-  
ciones de engrase se pueden beneficiar también de la incor-  
poración a las mismas de los productos de la presente in-  
30 vención.

1 Los aceites naturales incluyen aceites animales y aceites vegetales (por ejemplo, aceite de castor, aceite de manteca de cerdo) así como aceites de petróleo líquidos y aceites lubricantes minerales refinados por solventes

5 o por ácidos de los tipos parafínico, nafténico o parafínico nafténico mixto. Aceites de viscosidad lubricante obtenidos del carbón de piedra o de pizarras bituminosas también son aceites base útiles. Aceites lubricantes sintéticos incluyen aceites de hidrocarburos y aceites de hidrocarburos halosustituidos tales como olefinas polimerizadas e interpolimerizadas (por ejemplo, polibutilenos, polipropilenos, copolímeros propileno-isobutileno, polibutilenos clorados, etc.); alquilbencenos (por ejemplo, dodecibencenos, tetradecibencenos, dinolilbencenos, di-(2-etilhexil)-bencenos, etc.); polifenilos (por ejemplo, bifenilos, terfenilos, etc.); y similares.

10

15

Los polímeros e interpolímeros de los óxidos de alquileo y los derivados de éstos en los que los radicales hidroxílicos terminales han sido esterificados, esterificados, etc. constituyen otra clase de aceites lubricantes sintéticos conocidos. Ejemplos de estos son los aceites preparados por polimerización de óxido de etileno u óxido de propileno, los éteres alquílicos y arílicos de estos polímeros polioxilalquilénicos (por ejemplo, éter metil-poliisopropileno glicol que tiene un peso molecular medio de 1.000, éter difenílico de polietileno glicol que tiene un peso molecular de 500-1.000, éter dietílico de polipropileno glicol que tiene un peso molecular de 1.000-1.500, etc.) o ésteres mono y policarboxílicos de éstos,

20

25

30 por ejemplo, los ésteres de ácido acético, ésteres mixtos

1 de ácidos grasos  $C_3-C_8$  o el diéster del tetraetilen glicol del oxo ácido  $C_{13}$ .

Otra clase adecuada de aceites lubricantes sintéticos comprende los ésteres de ácidos dicarboxílicos (por ejemplo, ácido ftálico, ácido succínico, ácido maleico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido adípico, ácido linoleico dímero, etc.) con una serie de alcoholes ( por ejemplo, alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol dodecílico, alcohol 2-etilhexílico, etilen glicol, etc.). Ejemplos específicos de estos ésteres incluyen adipato de dibutilo, sebacato de di(2-etilhexilo), fumarato de di-n-hexilo, sebacato de dioctilo, azelato de diisooctilo, azelato de diisodécilo, ftalato de dioctilo, ftalato de didecilo, sebacato de dieicosilo, el diéster 2-etilhexílico del dímero del ácido linoleico, el éster complejo formado por reacción de un mol de ácido sebácico con dos moles de tetraetilen glicol y dos moles de ácido 2-etilhexanoico y similares.

20 Esteres útiles como aceites sintéticos también incluyen los obtenidos a partir de ácidos monocarboxílicos  $C_5$  a  $C_{12}$  y polioles y ésteres de polioles tales como trimetilol propano, pentaeritritol, dipentaeritritol, etc.

25 Aceites de silicona tales como los aceites de polialquil-, poliaril-, polialcoxi-, o poliariloxi-siloxano y aceites de silicatos comprenden otra clase útil de lubricantes sintéticos (por ejemplo, silicato de tetraetilo, silicato de tetraisopropilo, silicato de tetra-(2-etilhexilo), silicato de tetra-(4-metil-2-tetraetilo), silicato de tetra-(p-ter-butilfenilo), hexil-(4-metil-2-pentoxi)disiloxano, poli(metil)siloxanos, poli(metilfenil)siloxanos, etc.).

30

1 Otros aceites lubricantes sintéticos incluyen ésteres lí-  
quidos de ácidos que contienen fósforo (por ejemplo, fos-  
fato de tricresilo, fosfato de trioctilo, éster diétilico  
5 del ácido decano fosfónico, etc.), tetrahidrofuranos po-  
límeros y similares.

Generalmente, las composiciones lubricantes de la  
presente invención contienen una cantidad de los productos  
de reacción de esta invención suficiente para proporcionar  
la composición con capacidad de dispersión de lodos y pro-  
10 piedades detergentes para motores. Formalmente esta canti-  
dad estará entre aproximadamente 0,05 y 20, preferiblemen-  
te de aproximadamente 0,5 a 10 % del peso total de la com-  
posición del lubricante. En aceites lubricantes que operan  
en condiciones extremadamente adversas, tales como aceites  
15 lubricantes para motores diesel marinos, los productos de  
reacción de esta invención pueden estar presentes en canti-  
dades de hasta aproximadamente 30 % en peso.

Las composiciones de combustibles de esta invención  
pueden contener, además de los productos de reacción de  
20 esta invención, otros aditivos que son bien conocidos a  
los expertos en la materia. Estos pueden incluir agentes  
antidetonantes tales como compuestos de plomo tetraalquilo,  
eliminadores de plomo tales como haloalcanos, preventores  
óomodificadores de depósitos tales como fosfatos de tria-  
25 rilo, colorantes, mejoradores del cetano, antioxidantes  
tales como 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, inhibidores de la  
formación de óxido de hierro, tales como ácidos y anhídri-  
dos alquil succínicos, agentes bacteriostáticos, inhibido-  
res de la formación de gomas, desactivadores de metales,  
30 lubricantes de cilindros superiores y similares.

1 Las composiciones lubricantes de la presente inven-  
ción pueden contener, además de los productos de reacción  
de esta invención, otros aditivos que habitualmente se u-  
tilizan en lubricantes. Tales aditivos incluyen, por ejem-  
5 plo, detergentes auxiliares del tipo formador de cenizas  
y sin cenizas, agentes mejoradores del índice de viscosi-  
dad, agentes para disminuir el punto de congelación, agen-  
tes antiespumantes, agentes para presiones extremas, agen-  
tes inhibidores de la formación de óxido de hierro, agen-  
10 tes inhibidores de la oxidación y corrosión.

En una incorporación preferida de la presente in-  
vención, los productos de reacción antes descritos se com-  
binan con otros dispersantes sin cenizas para utilizar en  
combustibles y lubricantes. Tales dispersantes sin cenizas  
15 son preferentemente ésteres de un agente acilante de mono  
o polioles y un ácido mono o policarboxílico de alto peso  
molecular que contiene por lo menos 30 átomos de carbono  
en el radical acílico. Tales ésteres son bien conocidos  
a los expertos en la materia. Ver, por ejemplo, la Patente  
20 Francesa 1.396.645; las Patentes Británicas 981.850 y  
1.055.337; y las Patentes Norteamericanas 3.255.108; 3.3  
3.311.558; 3.331.776; 3.346.354; 3.579.450; 3.542.680;  
3.381.022; 3.639.242; 3.697.428; 3.708.522; y la Especi-  
ficación de la Patente Británica 1.306.529. Estas patentes  
25 están expresamente incorporadas aquí como referencia por  
sus revelaciones de ésteres adecuados y métodos para su  
preparación. En general, las proporciones en peso de los  
productos de reacción de esta invención a los dispersantes  
sin cenizas antes mencionados es de aproximadamente 0,1 a  
30 10, preferiblemente 0,1 a 10 partes de producto de reac-

1 ción a una parte del dispersante sin cenizas. Las proporcio-  
en peso preferidas están entre 0,5 a 2 partes de producto  
de reacción a una parte de dispersante. Todavía en otra in-  
corporación de esta invención, los ingeniosos aditivos se  
5 combinan con productos de condensación de Mannich obteni-  
dos a partir de derivados de fenoles, aldehidos, poliaminas,  
y derivados de piridina. Tales productos de condensación  
se describen en las Patentes Norteamericanas 3.649.659;  
3.558.743; 3.539.633; 3.704.308; y 3.725.277; que se incor-  
10 poran aquí como referencia por su revelación de la prepara-  
ción de los productos de condensación de Mannich y su uti-  
lización en combustibles y lubricantes. Cuando los aditi-  
vos de esta invención se combinan con los productos de con-  
densación de Mannich, se utiliza una proporción en peso de  
15 aproximadamente 10 a 0,1 partes de producto de reacción de  
esta invención por una parte de producto de condensación  
de Mannich.

Los productos de reacción de esta invención se pueden  
añadir directamente al combustible o lubricante que se tra-  
20 ta o pueden ser diluidos con un disolvente/diluyente iner-  
te tal como aceite mineral para obtener un concentrado de  
aditivos. Estos concentrados generalmente contienen 20 a  
90 por ciento de producto de reacción y pueden contener  
además cualquiera de los aditivos de técnicas precedentes  
25 antes descritos, particularmente los dispersantes sin ce-  
nizas antes descritos en las proporciones ya citadas.

Las composiciones de combustibles de esta invención  
se ejemplarizan por los siguientes:

Ejemplo 15

30 Una gasolina que tiene una presión de vapor Reid de

1 0,59 atmósferas y que contiene 0,70 gramos de plomo por litro y 120 partes del producto de reacción descrito en el Ejemplo 1 por millón de partes de gasolina.

Ejemplo 16

5 Un fueloil diesel que contiene 100 partes del producto de reacción descrito en el Ejemplo 2 por millón de partes de combustible.

Ejemplo 17

10 Una gasolina que tiene una presión de vapor Reid de 0,84 atmósferas y que contiene 0,50 gramos de plomo tetraetilo por litro y 75 partes del producto de reacción del Ejemplo 4 por millón de partes de gasolina.

15 Las composiciones y formulaciones de concentrados de lubricantes de la presente invención se ejemplarizan mediante los siguientes

Ejemplo 18

Un aceite mineral SAE 10 neutro, refinado por disolventes que contiene el 0,5 % del producto de reacción descrito en el Ejemplo 2.

20 Ejemplo 19

Un lubricante sintético compuesto predominantemente de ésteres de alcoholes normales C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> de una mezcla 50/50 molar de los ácidos adípico y glutárico que contiene 0,5 % del producto de reacción descrito en el Ejemplo 4.

25 Ejemplo 20

Un concentrado para utilizar en gasolinas de mezclas compuesto de 50 % del aceite mineral del Ejemplo 15 y 50 % del producto descrito en el Ejemplo 1.

30 Las composiciones de lubricantes y combustibles líquidos de esta invención y los productos de reacción y los

1 procedimientos para preparar estos productos han sido des-  
critos específicamente antes para ayudar a los expertos en  
la materia a la comprensión y realización práctica de la in-  
vención. Muchas desviaciones y modificaciones evidentes del  
5 descubrimiento específico serán patentes a los expertos en  
la materia basadas en los principios y enseñanzas de ésta y  
de técnicas precedentes. Tales modificaciones y desviacio-  
nes se consideran como que estén dentro del alcance de la -  
presente invención como se define en las reivindicaciones -  
10 del apéndice.

En resumen, La Patente de Invención que se solicita  
deberá recaer sobre las siguientes.

REIVINDICACIONES

15 1. Un procedimiento para preparar un compuesto or-  
gánico que contiene nitrógeno, útil como aditivo de combus-  
tibles y lubricantes que comprende la reacción a una tempe-  
ratura por encima de aproximadamente 200C, de

20 (A) por lo menos un compuesto amino que contiene -  
por lo menos un átomo de nitrógeno directamente unido a por  
lo menos un átomo de hidrógeno,

(B) por lo menos un compuesto carbonilo elegido del  
grupo que consta de aldehidos y cetonas que contienen de -  
uno a aproximadamente treinta y seis átomos de carbono, y

25 (C) por lo menos un hidrocarburo halogenado de al -  
menos aproximadamente diez átomos de carbono en el que por  
lo menos un átomo de halógeno está directamente enlazado a  
un átomo de carbono alifático.

30 2. Un procedimiento de la Reivindicación 1, en el -  
que (A) reacciona primero con (B) para formar un producto -  
intermedio que luego se hace reaccionar con (C) con la con-

1 dición de que dicho producto intermedio tenga por lo menos  
un átomo de hidrógeno directamente unido a un átomo de ni-  
trógeno.

5 3. El procedimiento de la Reivindicación 1, en el  
que (A), (B) y (C) se hacen reaccionar simultáneamente.

4. El procedimiento de la Reivindicación 1, en el  
que (A) se hace reaccionar primero con (C) para formar un -  
producto intermedio que a continuación se hace reaccionar -  
con (B).

10 5. El procedimiento de la Reivindicación 1, en el  
que (C) tiene por lo menos aproximadamente veinticinco áto-  
mos de carbono.

15 6. El procedimiento de la Reivindicación 1, en el  
que (A) es una polialquilen poliamina o una hidroxí polial-  
quilen poliamina y (B) es formaldehído.

20 7. El procedimiento de la Reivindicación 2, en el  
que (A) es una polietilen poliamina o una hidroxí polieti-  
len poliamina, (B) es formaldehído y (C) es un polímero clo-  
rado de una 1-olefina  $C_2$  a  $C_6$  de por lo menos aproximadamen-  
te veinticinco átomos de carbono.

25 8. El procedimiento de la Reivindicación 6, en el  
que (C) es un poliisobutileno clorado que tiene un peso mo-  
lecular medio ( $\bar{M}_n$ ) en el intervalo de aproximadamente 500 a  
5.000.

30 9. Se reivindica por último como objeto sobre el  
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN COMPUESTO ORGANICO QUE -  
CONTIENE NITROGENO, UTIL COMO ADITIVO DE COMBUSTIBLES Y LU-  
BRICANTES.

