



(19) ES	(11) NUMERO 47258	(10) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 22-4-76	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
Int. Cl. ^a C10M 133/04, C07C 85/18		
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C10M	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(54) TITULO DE LA INVENCION UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CONDENSADO MEJORADO DE MANNICH CONTENIENDO NITROGENO, UTIL COMO ADITIVO PARA LUBRICANTES Y COMBUSTIBLES NORMALMENTE LIQUIDOS		
(71) SOLICITANTE (S) THE LUBRIZOL CORPORATION		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
(72) INVENTOR (ES) KIRK EMERSON DAVIS, de nacionalidad estadounidense		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

P.P.

I.- ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1 Esta invención se refiere a aditivos para lubrican-
tes y combustibles normalmente líquidos, elaborados por
tratamiento de un producto de condensación de Mannich de
5 un compuesto fenólico, aldehído y amina, con azufre elemen-
tal. Se refiere también a composiciones lubricantes, compo-
siciones de combustible normalmente líquido y composiciones
de concentrado conteniendo tales aditivos.

II. Técnica anterior.

10 El uso de productos de condensación de Mannich con-
teniendo nitrógeno, derivados de fenoles, aldehídos y com-
puestos amino, como aditivos para lubricantes y combusti-
bles normalmente líquidos es conocido en la técnica; ver
por ejemplo las Patentes Norteamericanas Nos. 3.368.972 y
15 3.649.229. La formación de tales aditivos usando reacciones
de condensación de Mannich, involucrando reactivos que
contienen azufre, es también conocida en la técnica, ver
por ejemplo las siguientes:

Patentes

Norteamericanas

20	3.335.201	condensados conteniendo poli- sulfuro
	3.368.972	condensados de fenil con azufre puenteado.
25	3.649.229	condensados de fenil con azufre puenteado.
	3.458.495	condensados de Mannich tratados con hidrocarburo fosfo-sulfurado
	3.539.633	condensados de tiourea
30	3.600.372	condensados de Mannich tratados con CS ₂

1 3.649.659 : condensados de Mannich tratados
con ácido sulfónico o sulfúrico
3.741.896 Condensados de Mannich tratados
con fenol sulfurado.

5 El tratamiento de poliaminas aciladas con azufre
elemental, es también conocido, para producir dispersantes
sin cenizas útiles para aceites lubricantes. Ver por ejem-
plo la Patente Norteamericana 3.390.086.

10 Las demandas incrementadas de lubricantes y combus-
tibles normalmente líquidos de efectividad mejorada, con
respecto a las emisiones del motor y economía, así como
también, las condiciones severamente incrementadas, bajo
las cuales dichos materiales se espera que den su rendi-
miento, ha llevado a una continua búsqueda de nuevos adi-
tivos. La presente invención reside en el descubrimiento
15 de que el tratamiento de ciertos condensados de Mannich con-
teniendo nitrógeno, con azufre elemental, produce aditivos
para combustibles y lubricantes normalmente líquidos, que
proporcionan al combustible o lubricante con una estabili-
dad oxidante y térmica mejoradas. Esto permite una latitud
20 mayor en las condiciones bajo las cuales estos aditivos y
composiciones que los contienen pueden almacenarse y usar-
se. Los aditivos de la invención son particularmente útiles
en composiciones lubricantes para usarse en automóviles y
25 camiones, fluidos para transmisión automática y manual,
fluidos hidráulicos, fluidos hidrostáticos, fluidos para
la bomba de dirección automática y similares.

Descripción detallada de la invención

30 Esta invención comprende un producto de condensa-
ción de Mannich conteniendo nitrógeno mejorado, útil como

1 un aditivo para lubricantes y combustibles normalmente
líquidos, en donde la mejora comprende la presencia en el
producto, de 0,1 a 20% de azufre en peso aproximadamente,
con base en el peso total del producto mejorado, habiéndose
5 se introducido el azufre dentro del producto, por sulfuriza-
ción con azufre elemental de un producto de condensación
de Mannich conteniendo nitrógeno convencional, útil como
un aditivo para lubricantes y combustibles normalmente
líquidos. De preferencia, la sulfurización introduce dentro
10 del producto de la invención, un máximo de 10% aproxima-
damente y un mínimo de 0,5% de azufre aproximadamente. La
invención incluye también composiciones de lubricantes y
combustibles normalmente líquidos, así como también con-
centrados de aditivo, conteniendo estos productos de con-
15 densación de Mannich sulfurados y mejorados.

Deberá hacerse notar, tal como se usa en esta des-
cripción y en las reivindicaciones del apéndice que las
formas singulares "un" "uno" y "el", incluyen plurales a
menos que el contexto indique claramente lo contrario.
20 Así, por ejemplo, la referencia a "un fenol" incluye
mezclas de fenoles, la referencia a "un condensado de
Mannich", incluye la referencia a mezclas de tales con-
densados, la referencia a "un aldehído" incluye mezclas
de aldehídos y así etc., etc.

25 Los productos de condensación de Mannich contienien-
do nitrógeno, que pueden mejorarse mediante el uso de
esta invención y que sirven así como materiales de par-
tida para los productos mejorados de esta invención, son
bien conocidos por aquellos expertos en la materia. Gene-
30 ralmente se elaboran reaccionando, simultáneamente o en

1 secuencia, por lo menos un compuesto de hidrógeno activo,
tal como un fenol sustituido con hidrocarburo, teniendo
por lo menos un átomo de hidrógeno ligado a un átomo de
carbono aromático, por lo menos un aldehído o un material
5 que produzca aldehído, frecuentemente formaldehído o un
precursor de formaldehído, y por lo menos un compuesto ami-
no o poliamino, teniendo por lo menos un grupo >NH . Los com-
puestos amino son de preferencia mono-aminas primarias o
secundarias, teniendo sustituyentes con base hidrocarburo de
10 1 a 30 átomos de carbono cada uno aproximadamente, o polia-
minas, tal como se describe más adelante. Ejemplos de mono-
aminas, incluyen amina metiletílica, amina metil-octadecíli-
ca, anilina, amina dietílica, amina dietenólica, amina
dipropílica y etc. El compuesto amino puede ser también
15 una poli-amina aromática, tales como las diaminas fenilén-
icas y naftilénicas o una hidrazina, tal como la hidrazina
misma y organo-hidrazinas teniendo sustituyentes con base
hidrocarburo de hasta 30 átomos de carbono aproximadamente.

20 Los condensados de Mannich descritos en las Pa-
tentés norteamericanas 3.368.972 y 3.649.229 mencionadas
con anterioridad, así como también, los condensados de
Mannich descritos en las siguientes patentes norteamericanas,
pueden servir como materiales de partida para los condensa-
dos de Mannich mejorados conteniendo nitrógeno y sulfura-
25 dos, de la presente invención:

PATENTES NORTEAMERICANAS

2.459.112	3.413.347	3.558.743
2.962.442	3.442.808	3.586.629
2.984.550	3.448.047	3.591.598
30 3.036.003	3.454.497	3.600.372

1	3.166.516	3.459.661	3.634.515
	3.236.770	3.461.172	3.649.229
	3.355.270	3.493.520	3.697.574
	3.368.972	3.539.633	

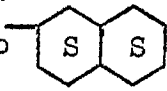
5 Estas patentes se incorporan por referencia a sus descripciones, relativas a los productos condensados de Mannich, los cuáles pueden servir como materiales de partida de las composiciones de aditivo sulfurado y mejorado de la presente invención.

10 Condensados de Mannich elaborados a partir de reactivos que contienen azufre, se pueden usar también como materiales de partida para hacer los productos mejorados de la presente invención. En estos casos, se incorpora azufre adicional dentro de los productos mejorados, en las cantidades que se indican anteriormente. Ciertos tipos de
15 condensado de Mannich derivados de reactivos que contienen azufre, han sido descritos en las Patentes discutidas anteriormente como técnica anterior. Estas patentes se incorporan aquí como referencia a sus descripciones relativas a
20 los condensados de Mannich.

Normalmente en los condensados de Mannich, preferidos para hacer las composiciones sulfuradas de esta invención, el compuesto fenólico es un fenol que lleva un sustituyente con base hidrocarburo de 6 a 400 átomos
25 de carbono aproximadamente, con mayor preferencia, sustituido con un sustituyente con base alifática, de 6 a 400 átomos de carbono aproximadamente. Todavía con mayor preferencia, estos fenoles llevan un solo sustituyente con base alifática con 12 a 250 átomos de carbono aproximadamente.

30 Tal como se usa aquí y en las reivindicaciones

1 del apéndice, el término "grupo con base de hidrocarburo",
indica un grupo que tiene un átomo de carbono unido directa-
mente al remanente de la molécula y que tiene predominate-
mente carácter hidrocarburo, dentro del contexto de esta
5 invención. Tales grupos incluyen los siguientes:

5 (1) grupos hidrocarburo, éstos es grupos alifá-
ticos (por ejemplo alquilo o alqueno), alicíclicos (por
ejemplo, cicloalquilo o cicloalqueno), aromáticos, aromá-
ticos sustituidos con alifático y alicíclico, alifático
10 sustituido con aromático y alicíclicos y similares, así
como también grupos cíclicos, en los cuales el anillo se
completa mediante otra porción de la molécula (esto es,
cualesquiera de los dos sustituyentes indicados pueden
formar juntos un grupo alicíclico). Tales grupos son cono-
cidos por aquellos expertos en la materia. Ejemplos inclu-
15 yen (en adición a aquellos indicados anteriormente "pentilo,
neopentilo, ciclopentilo etc.," beta-feniletilo, fenileno,
antrilo, tolilo, xililo, decalinilo (por ejemplo  etc. tetrahidronaftilo y etc.

20 (2) Grupos hidrocarburo sustituido, éste es,
grupos que contienen sustituyentes que no son hidrocarburo
los cuales, en el contexto de esta invención, no alteran
el carácter predominantemente hidrocarburo del grupo. Aque-
llos expertos en la materia son conscientes de los susti-
tuyentes adecuados, tales como:

25 grupos éter colgantes (especialmente grupos
hidrocarbiloxi y particularmente alcoxi, de
hasta 10 átomos de carbono).

nitro,

30 ciano,

1

flúor, cloro, bromo,
grupos tioéter colgantes (especialmente tioéteres alquílicos C₁₋₁₀, tales como, metilmercapto, butilmercapto, etc.)

5

grupos hidrocarbilo-sulfonilo colgantes (-SO₂R', en donde R' es un grupo hidrocarbilo de C₁₋₁₀)
carboxilo-hidrocarbilo (por ejemplo, -C(O)OR', R' siendo como se indicó anteriormente)

10

oxicarbo-hidrocarbilo (por ejemplo, -O(O)CR', R' siendo como se indicó anteriormente)

grupos sulfinilo colgantes (-S(O)R', R' siendo como se indicó anteriormente).

Otros sustituyentes no-hidrocarbilos, serán evidentes por aquellos entendidos en la materia.

15

(3) grupos heterogéneos, éste es, grupos los cuales, aunque predominantemente de carácter hidrocarburo dentro del contexto de esta invención contienen átomos diferentes del carbono, presentes en una cadena o anillo compuesta de otra manera de átomos de carbono. Los hetero-átomos serán evidentes para aquellos entendidos en la materia e incluyen, por ejemplo, oxígeno, azufre (en ambas formas oxidada y no oxidada) fósforo y nitrógeno. Tales hetero-grupos incluyen, por ejemplo, furilo, tienilo, piranilo, tioalilo, imidazolilo, piridilo, pirazolilo, pirazinilo, indolilo, piperidilo, piperazinilo, morfolinilo, morfolino, etc.

25

En general, no más de tres sustituyentes o hetero-átomos aproximadamente y de preferencia, no más de uno, estarán presentes por cada 10 átomos de carbono en el radical con base hidrocarburo.

30

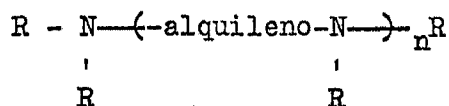
1

De forma similar el término grupos de "base alifática" se refiere a grupos puramente alifáticos así como a grupos alifáticos sustituidos con sustituyentes de la naturaleza y cantidad anteriormente referidas y grupos heteroalifáticos tales como los anteriormente mencionados (por ejemplo morfolinilo, piperazinilo, etc.)

5

En estos condensados de Mannich, preferidos, el aldehído es formaldehído o un aldehído con base alifática C₂₋₇ y en compuesto amino se selecciona entre el grupo que consiste en (1) poliaminas polialquilénicas de la fórmula general:

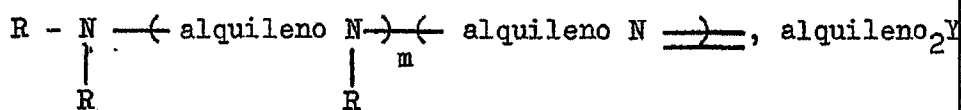
10



15

en donde cada R es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo con base hidrocarburo C₁₋₁₂, con la condición de que por lo menos una R es un átomo de hidrógeno, n es un número entero de 1 a 10 y alquileno es un grupo alquileno C₁₋₁₀, (2) poliaminas sustituidos con heterocíclico de la fórmula:

20



25

en donde R y alquileno son como se definieron anteriormente, m es 0 o un número entero de 1 a 10, m' es un número entero de 1 a 10 e Y es un átomo de oxígeno o azufre divalente o un grupo >N-R, y (3) poliaminas aromáticas de la fórmula general:



30

en donde Ar es un núcleo aromático de 6 a 20 átomos de carbono aproximadamente, cada R es como se definió ante-

riormente e y es 2 a 8 aproximadamente. Ejemplos de las
1 poli-aminas poli-alquilénicas (1) son diamina etilénica,
pentamina tetra (etilénica), tetra-amina de tri (trimeti-
leno), diamina 1,2-propilénica, etc. Ejemplos de las poli-
5 aminas sustituidas con heterocíclico (2) son: N-2-aminoetil-
piperazina, N-2 y N-3-aminopropilmorfolina, N-3-(dimetil-
amino)-propil-piperazina, etc. Ejemplos de las poli-aminas
aromáticas (3) son las diferentes fenilenodiaminas isomé-
ricas, las diferentes naftileno-diaminas isoméricas, etc.

10 Estos condensados preferidos se preparan haciendo
reaccionar una porción molar aproximadamente, del compues-
to fenólico con de 1 a 2 porciones molares aproximadamente
de aldehído y de 1 a 5 porciones equivalentes aproxima-
15 damente del compuesto amino (un equivalente de compuesto
amino, es su peso molecular dividido por el número de gru-
pos =NH presentes). La reacción se lleva a cabo bajo las
condiciones de reacciones de condensación de Mannich, las
cuales son bien conocidas para aquellos entendidos en la
20 materia, tal como resulta evidente por las Patentes indi-
cadas anteriormente, las cuales también se incorporan por
referencia a sus descripciones con relación a las condicio-
nes de reacción. Una clase preferida particularmente de
productos de condensación de Mannich, para usarse en la
25 presente invención, es aquella hecha por un "proceso de
dos etapas", tal como se describe en la solicitud de Pa-
tente No. de Serie Norteamericana 451.644, presentada el
15 de Marzo de 1974, a nombre de la cesionaria de esta
misma solicitud. Brevemente, estos condensados de Mannich
conteniendo nitrógeno, se elaboran: (1) por reacción de
30 por lo menos un compuesto hidroxí-aromático conteniendo

1 un sustituyente con base alifática o con base cicloalifá-
tica, el cual tiene, por lo menos 6 átomos de carbono apro-
ximadamente y hasta 400 átomos de carbono, con un aldehido
5 alifático inferior C₁₋₇ o un polímero reversible del mismo,
en presencia de un reactivo alcalino, tal como, un hidróxi-
do de metal alcalino, a una temperatura de hasta 250°C.
aproximadamente; (2) por neutralización sustancialmente del
producto intermedio así formado, a una temperatura de hasta
150°C. y (3) por reacción del producto intermedio neutra-
10 lizado con por lo menos un compuesto que contiene un grupo
amino, que tiene por lo menos un átomo de hidrógeno, ligado
directamente al nitrógeno.

Con mayor preferencia, estos condensados de
Mannich de dos etapas, se elaboran a partir de (a) fenoles
15 que llevan un sustituyente con base hidrocarburo, teniendo
de 30 a 250 átomos de carbono aproximadamente, siendo deri-
vado dicho sustituyente a partir de un polímero de propi-
leno, 1-butano, 2-butano o isobuteno y (b) formaldehido,
o un polímero reversible del mismo, (por ejemplo, trioxano,
20 para formaldehido) o un equivalente funcional, (por ejem-
plo metilal) y (c) una poliamina alquilénica, tal como, una
poliamina etilénica teniendo entre 2 y 10 átomos de nitró-
geno. Detalles adicionales respecto a esta clase preferida
de condensados de Mannich, se pueden encontrar en la soli-
25 citud de patente norteamericana No. de Serie 451.644 indi-
cada anteriormente, la cual se menciona aquí como referen-
cia por sus divulgaciones con relación a los condensados
del Mannich de dos etapas.

30 La forma de azufre elemental, usada para pre-
parar los condensados de Mannich mejorados conteniendo ni-

1 trógeno y sulfurados de la presente invención, no es crí-
tica; así, el azufre amorfo o cristalino en sus diferentes
formas se puede usar. La reacción de sulfurización se lle-
va a cabo hasta que un mínimo de 0,1% de azufre aproxima-
5 mente, se incorpora a los condensados de Mannich mejorados
(con base en el peso total del condensado). Generalmente,
ésto se efectuará en un tiempo de reacción de 0,25 a 12
horas aproximadamente. La velocidad de incorporación del
azufre, naturalmente variará con la temperatura de reacción.
10 Generalmente la temperatura de reacción se encontrará en
la relación desde el punto de fusión del azufre que está
siendo usado hasta 300°C. aproximadamente. De preferencia,
la temperatura de reacción mínima será de 150°C. aproxima-
damente y la máxima de 250°C. aproximadamente.

15 La cantidad de azufre usada en la reacción de
sulfurización, fluctuará entre 0,1 y 50% aproximadamente
del condensado de Mannich conteniendo nitrógeno. De prefe-
rencia, se usa un mínimo de 1% y un máximo de 20%. El azu-
fre usado en la reacción, se puede agregar todo al princi-
20 pio de la reacción, o bien, en etapas durante el curso de
la reacción, siempre y cuando la cantidad total agregada se
encuentre dentro de los límites mencionados anteriormente.
La reacción de sulfurización se puede llevar a cabo mera-
mente mezclando el azufre elemental y el condensado conte-
25 niendo nitrógeno, en la ausencia de los otros materiales.
Sin embargo, de preferencia se lleva a cabo en presencia
de un disolvente diagonal diluyente líquido inerte, el
cual puede ser un aceite, como se describe más adelante o
un material de bajo peso molecular, tal como, benceno, éter
30 difenólico, etc. el cual es sustancialmente inerte a la

1 reacción con azufre y al condensado de Mannich, bajo las
condiciones de reacción. La selección de disolventes/dilu-
yentes adecuados, se encuentra dentro de la técnica común
en la materia. Promotores de sulfurización, tales como,
5 formamida dimetílica, se pueden incluir también en la
mezcla de reacción.

Por razones que facilitan la operación y la
hacen económica, es particularmente preferible llevar a
cabo la reacción de sulfurización en presencia de un aceite
el cual luego se puede incorporar en el lubricante de
10 composiciones de combustible normalmente líquido, de esta
invención. Esto elimina cualquier necesidad de eliminar
el producto sulfurado del disolvente/diluyente inerte.
Cuando se desea incorporar niveles relativamente elevados
de azufre en un condensado de Mannich conteniendo nitró-
15 geno, tales como, de 5 a 10% aproximadamente, es útil
llevar a cabo la reacción en presencia de un catalizador,
tal como, un catalizador para la vulcanización de goma,
por ejemplo, estearato de zinc, óxido de zinc, etc. Sin
embargo, se pueden incorporar fácilmente niveles más redu-
20 cidos de azufre, sin la presencia de un catalizador.

Los siguientes ejemplos describen ciertas ver-
siones específicas de la invención, pero de ninguna mane-
ra limitan el alcance de la misma, definido por las rei-
vindicaciones del apéndice. En estos ejemplos, todos los
25 números de peso molecular promedio (M_n), están determina-
dos por osmometría de presión de vapor y todos los pesos
moleculares promedio en peso (M_w) por cromatografía de
permeabilidad de gel, a menos que se exprese lo contrario.
30 Todos los "milímetros" se refieren a milímetros de mercurio

de vacío.

1

Ejemplo 1(a)

5

10

15

20

Se agregó benceno (217 partes) a fenol (324 partes, 3,45 moles) a 38°C. y se calentó la mezcla a 47°C. Se sopló trifluoruro de boro (8,8 partes, 0,13 moles) dentro de la mezcla, durante un período de media hora, a 38-52°C. Poli-isobuteno(1000 partes, 1,0 moles) derivado de la polimerización de monómeros C₄ predominantemente en isobutileno, se agregó a la mezcla a 52-58°C., durante un periodo de 3 horas y media. La mezcla se mantuvo a 52°C. durante una hora adicional. Se agregó una solución de amoníaco acuoso (15 partes al 26% y la mezcla se calentó a 70°C., durante un periodo de 2 horas. La mezcla se filtró luego y el filtrado es el fenol sustituido con poliisobuteno crudo deseado. Este producto intermedio se fraccionó por calentamiento de 1465 partes a 167°C. y la presión se redujo a 10 mm., a medida que el material se calentó a 218°C., en un periodo de 6 horas. Se obtiene como residuo un rendimiento de 64% del fenol sustituido con poli-isobuteno fraccionado (Mn=885)

25

30

Ejemplo 1(b)

Una mezcla comercial de poliaminas etilénicas (41 partes, 1,0 equivalentes) correspondientes en forma empírica a penta (etileno) hexamina, se agregó a una mezcla del fenol sustituido (400 partes, 0,38 equivalentes descrito en el ejemplo 1(a) y aceite diluyente (181 partes), a 65°C. La mezcla se calentó a 93°C. y se agregó paraformaldehído (12 partes, 0,4 equivalente). La mezcla se calentó de 93 a 140°C. durante un periodo de 5 horas y luego se mantuvo a 140°C. durante 4 horas, bajo nitrógeno. La mezcla

1 se enfrió a 93°C. y se agregó para formaldehído adicional
(12 partes, 0,4 equivalentes). La mezcla se calentó de
93 a 160°C. durante 12 horas totales. La cantidad de desti-
lado recolectado es de 13,2 partes. Se agregó una cantidad
5 adicional de aceite diluyente (119 partes) a la mezcla, la
cual se filtró posteriormente. El filtrado es una solución
en aceite al 40% del producto de condensación de Mannich
deseado, conteniendo 1,87% de nitrógeno.

Ejemplo 1 (c)

10 A 1850 partes (1,0 equivalentes) del condensado
de Mannich descrito en el ejemplo 1(b), se agregaron flores
de azufre (64 partes, 2,0 equivalentes) a 80°C. La mezcla
se calentó a 160°C., durante un periodo de 10 horas elimi-
nando el sulfuro de hidrógeno desprendido (35 g.). La mez-
cla se filtró luego. El filtrado es una solución en aceite
15 al 40% del producto sulfurado deseado, conteniendo 1,79%
de nitrógeno y 1,43% de azufre.

Ejemplo 2

20 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1,
excepto que se usó el fenol sustituido con poli-isobuteno
teniendo un $M_w=4084$ / $M_n=1292$. A este fenol sustituido
(1400 partes, 0,75 equivalentes) y aceite diluyente (374
partes) se agregó la poliamina etilénica del ejemplo 1(b)
(77 partes, 1,85 equivalentes) a 80°C. La mezcla se calentó
25 a 96°C. y se agregaron flores de azufre (42,7 partes, 1,33
equivalentes) y paraformaldehído (22,5 partes, 0,75 equiva-
lentes). La mezcla se calentó a 150°C. durante 3 horas, bajo
nitrógeno. Se eliminó un total de 5 partes de destilado. La
mezcla se enfrió a 120°C. y se agregó paraformaldehído adi-
30 cional (22,5 partes, 0,75 equivalentes). La mezcla se mantuvo

1 a 120-125°C durante una hora y luego se calentó a 165°C.
durante 5 horas. Se eliminaron 12 partes de destilado adi-
cionales. La mezcla se filtró para proporcionar como fil-
trado, una solución en aceite al 20% del producto deseado,
5 conteniendo 0,83% de nitrógeno y 0,27% de azufre.

Ejemplo 3

Una solución acuosa al 37% de formaldehído (55 partes, 0,68 equivalentes), se agregó a "antioxidante Ethyl 733" (148 partes, 0,68 equivalentes), una mezcla isomérica obtenible comercialmente de fenoles sustituidos con butilo, obtenible de la "Ethyl Corp", una solución acuosa al 25% de dimetilamina (122 partes, 0,68 equivalentes e isopropanol (148 partes) como disolvente. La mezcla se calentó a 75°C y se mantuvo a esa temperatura durante 1,67 horas. La mezcla se dejó reposar y se separó en dos capas. La capa acuosa se eliminó y la capa orgánica se lavó dos veces con agua. Se agregaron flores de azufre (44 partes, 1,36 moles), junto con formamida dimetílica (148 partes), usado como un promotor de la sulfurización y la mezcla se calentó a 150°C. durante 3 horas. La mezcla se filtró posteriormente. Se agregó benceno y el filtrado se lavó con agua 3 veces. El filtrado se fraccionó luego a 90°C./15 mm. El residuo es el producto deseado conteniendo 2,8% de nitrógeno y 13,98% de azufre.

25 Ejemplo 4

Una mezcla de fenoles heptílicos isoméricos (400 partes, 2,0 moles), paraformaldehído acuoso al 91% (66 partes, 2,0 moles), anilina dodecíllica (522 partes, 2,0 moles), aceite diluyente (673 partes) y benceno (200 partes), se reflujo a 131°C., durante 7 horas, removiendo

1 42 partes de agua. La mezcla se enfrió a 105°C y se agregaron flores de azufre (128 partes, 4,0 moles) junto con formamida dimetólica (100 partes). La mezcla se calentó luego a 175°C. durante un periodo de 15 horas, eliminando sulfuro de hidrógeno (64 partes) en una trampa cáustica. La mezcla
5 se fraccionó entonces a 170°C./30 mm. El residuo se filtró y el filtrado es una solución en aceite al 40% del producto deseado, conteniendo 1,80% de nitrógeno y 2,6% de azufre.

Ejemplo 5 (a)

10 Una mezcla de un fenol alquilizado (1094 partes, 2,0 moles, con base en la determinación del grupo hidroxifenólico), teniendo sustituyentes de Mn= 300, paraformaldehído acuoso al 91% (66 partes, 2,0 moles), diamina p-fenilénica (108 partes, 1,0 moles) y tolueno (250 partes),
15 se calentó a 155°C. durante un periodo de 4 horas, eliminando 43 partes de agua junto con tolueno. La mezcla se fraccionó entonces a 150°C./20 mm. y se agregó aceite diluyente (803 partes). El residuo se filtró para proporcionar como filtrado, el producto intermedio deseado conteniendo 1,33%
20 de nitrógeno.

Ejemplo 5 (b)

25 Una mezcla del producto intermedio preparado en el ejemplo 5(a) (510 partes, 0,25 moles), flores de azufre (32 partes, 1,0 moles), aceite diluyente (16 partes) y formamida dimetólica (100 partes) se calentó durante 10 horas a 140-165°C., eliminando sulfuro de hidrógeno (17 partes en una trampa cáustica. La mezcla se fraccionó a 185°C./22 mm. El residuo se filtró luego. El filtrado es una solución en aceite al 40% del producto deseado, conteniendo 1,50% de nitrógeno y 2,11% de azufre.
30

Ejemplo 6

Una mezcla de un fenol alquilizado (565 partes, 1,0 equivalentes, con base en la determinación del grupo hidroxilo fenólico), en el cual los grupos alquilo son de $M_n=300$, paraformaldehído (45 partes, 1,5 moles), monohidrato de hidrazinas (75 partes, 1,5 moles), aceite diluyente (469 partes) y ácido clorhídrico (0,1 partes), se calentó a 110°C. durante 2,5 horas. La mezcla se calentó luego a 150-160°C. durante 2 horas, eliminando 100 partes, 2,0 moles), y la mezcla se calentó a 185°C. y se mantuvo a esa temperatura durante 13 horas, mientras se recolectó un total de 30 partes de sulfuro de hidrógeno en una trampa cáustica. La mezcla se filtró a 150°C. para proporcionar como filtrado, una solución en aceite al 40% del producto deseado, conteniendo 0,60% de nitrógeno y 2,6% de azufre.

Ejemplo 7 (a)

A una mezcla de un fenol alquilizado (798 partes, 3,0 equivalentes, con base en la determinación del grupo hidroxilo fenólico), teniendo los grupos alquilo derivados de un tetrámero de polipropileno, una solución acuosa al 25% de amina dimetílica (558 partes, 3,1 equivalentes) e isopropanol (500 partes), se agregó una solución acuosa al 37% de formaldehído (243 partes, 3,0 equivalentes) a temperatura ambiente. La mezcla se calentó a 75°C durante 4 horas y luego se dejó reposar y separar. La capa acuosa se eliminó y la capa orgánica se fraccionó a 120°C./12 mm. El residuo se filtró y el filtrado es el producto intermedio deseado, conteniendo 4,25% de nitrógeno.

Ejemplo 7(b)

1 Una mezcla consistente en el producto interme-
dio preparado en el ejemplo 7(a) (495 partes, 1,5 equiva-
lentes), flores de azufre (96 partes, 3,0 equivalentes,) y
formamida dimetílica (250 partes), se calentó a 167°C. du-
5 rante 4,75 horas; se recolectó sulfuro de hidrógeno (51
partes) en una trampa cáustica. La mezcla se fraccionó
luego a 153°C./8 mm. Se agregó aceite diluyente (300 partes)
y se filtró la mezcla. El filtrado es una solución en aceite
al 36% del producto deseado, conteniendo 1,94% de nitrógeno
10 y 5,85% de azufre.

Ejemplo 8

Una mezcla consistente de 206 (1,0 moles) de
un fenol dibutílico terciario, obtenible comercialmente de
la "Ethyl Corp", como "Ethyl AO-701", 272 partes (1,0 moles)
15 de amina oleílica, obtenible comercialmente de la "Armour
Corp", como "Armeen O", 33 partes (1,0 moles) de parafor-
maldehído al 91% y 200 partes de benceno, se calentó a
reflujo durante 3,5 horas, eliminando 23 partes de agua.
Se agregaron flores de azufre (61 partes, 1,9 moles) y
20 100 partes de formamida dimetílica y se calentó la mezcla
a 162°C. durante 5 horas, eliminando 12 partes de sulfuro
de hidrógeno, en una trampa cáustica. La mezcla se frac-
cionó luego a 160°C./10 mm. El residuo se filtró: El
filtrado es el producto deseado conteniendo 2,74% de
25 nitrógeno y 5,40% de azufre.

Ejemplo 9 (a)

Una solución acuosa al 37% de formaldehído
(243 partes, 3,0 moles), se agregó a una mezcla consisten-
te en un fenol alquilizado (798 partes, 3,0 moles, con ba-
30 se en la determinación del grupo hidroxilo fenólico), por

1 lo cual el grupo alquilo está derivado de un tetrámero de
propileno, morfolina (270 partes, 3,1 moles) y 500 partes
de isopropanol. La mezcla se calentó a 75°C. durante 3,5
5 horas y luego se fraccionó a 130°C./10 mm. El resultado se
filtró. El filtrado es el intermediario deseado, conteniendo
3,82% de nitrógeno.

Ejemplo 9 (b)

10 Una mezcla consistente en el producto intermedio
preparado en 9 (a) (732 partes, 2,0 moles), flores de azu-
fre, (128 partes, 4,0 moles) y formamida dimetílica (370
partes), se calentó a 167°C. durante 5 horas eliminando
sulfuro de hidrógeno (68 partes) en una trampa cáustica.
La mezcla se fraccionó luego a 155°C/5 mm. Al residuo
se agregó aceite diluyente (528 partes) y el residuo se
15 filtró posteriormente. El filtrado es una solución en acei-
te al 40% del producto deseado, conteniendo 1,99% de ni-
trógeno y 4,73% de azufre.

Ejemplo 10 (a)

20 Una mezcla consistente de 1690 partes (1,0
equivalentes) de un fenol sustituido con poli-isobuteno
(Mn= 1369) preparada como en el ejemplo 1, 1239 partes de
aceite diluyente y 66 partes de alcohol butílico normal,
se calentó a 50°C. A la mezcla se agregaron 8 partes (0,1
moles) de una solución acuosa al 50% de hidróxido de sodio
25 y 0,67 horas después, 66 partes, (2,0 moles) de una solu-
ción acuosa de paraformaldehído al 91%. La mezcla se ca-
lentó a 84°C. durante un periodo de 3,5 horas. Posterior-
mente se agregaron a la mezcla 6 partes (0,1 moles) de ácido
acético y 0,67 horas después se agregaron 143,5 partes
30 (3,5 equivalentes) de una poliamina etilénica comercial,

1 correspondiente en fórmula empírica a penta (etilen) hexami-
na. La mezcla se calentó a 150-160°C. durante 7 horas, bajo
nitrógeno. La mezcla se fraccionó a 150°C./20 mm. y luego
se filtró. El filtrado es el producto intermedio deseado,
5 conteniendo 1,46% de nitrógeno.

Ejemplo 10 (b)

10 A 1238 partes (0,4 equivalentes) del producto
intermedio preparado en 10 (a), calentado a 70°C., se
agregaron 25,6 partes (0,8 moles) de flores de azufre. La
mezcla se calentó a 160°C. durante 5,5 horas, eliminando
17 partes de sulfuro de hidrógeno, en una trampa cáustica.
La mezcla se filtró luego a 150°C. El filtrado es una
solución en aceite al 40% del producto deseado, conteniendo
1,42% de nitrógeno y 0,89% de azufre.

15 Tal como se indicó previamente, las composicio-
nes de condensado de Mannich sulfurado de esta invención,
son útiles como aditivos para lubricantes, en los cuales
funcionan principalmente como dispersantes del lodo. Es-
tos se pueden emplear en una variedad de lubricantes basa-
dos en diversos aceites de viscosidad lubricante, incluyen-
do aceites lubricantes naturales y sintéticos y mezclas
de los mismos. Estos lubricantes incluyen aceites lubri-
cantes para motores encendidos por chispa y encendidos por
compresión de combustión interna, incluyendo motores para
20 automóviles y camiones, motores de dos ciclos, motores
de pistón para avión, motores diesel marinos y para ferro-
carriles y similares. Se pueden usar también en motores
de gas, turbinas para aviones a chorro, motores estacio-
narios y turbinas y similares. Especialmente preferidos como
25 lubricantes conteniendo las composiciones de esta invención,
30

1

son los fluídos hidrostáticos, fluídos para la bomba de la dirección motriz, fluídos para transmisión automática, lubricantes para eje trasero, lubricantes para engranes y fluídos hidráulicos. Otros aceites lubricantes y composiciones de grasa, se pueden beneficiar bien por la incorporación en los mismos de las composiciones de la presente invención.

5

10

Los aceites naturales incluyen aceites animales y aceites vegetales (por ejemplo, aceite de castor, aceite de manteca), así como también, aceite de petróleo líquidos y aceites lubricantes minerales tratados con disolventes o tratados con ácido, de los tipos parafínico, nafténico o parafínico-nafténico mezclados. Los aceites de viscosidad lubricante derivados del carbón o pizarra, son también aceites base útiles. Los aceites lubricantes sintéticos incluyen aceites de hidrocarburo y aceites de hidrocarburo sustituidos como halógeno, tales como, olefinas polimerizadas o interpolimerizadas (por ejemplo, polibutilenos, polipropilenos, copolímeros de propileno, isobutileno, polibutilenos clorados, etc.); poli(1-hexenos), poli(1-octenos), poli(1-decenos), y mezclas de los mismos; bencenos alquílicos (por ejemplo, bencenos dodecíclicos, bencenos tetradecíclicos, bencenos dinonílicos, bencenos de di(2-etilhexilo), etc.); polifenilos, (por ejemplo, bifenilos, terfenilos, polifenilos alquilizados, etc.), éteres difenílicos alquilizados y sulfuros difenílicos alquilizados y los derivados, análogos y homólogos de los mismos y similares.

15

20

25

30

Los polímeros e interpolímeros de óxido de alquileno y derivados de los mismos, en los cuales los grupos hixilo terminales, han sido modificados por esterificación,

1 eterificación etc., constituyen otra clase de aceites lu-
bricantes sintéticos conocidos. Estos están ejemplificados
por los aceites preparados mediante polimerización de óxido
de etileno u óxido de propileno, los éteres alquílicos y
5 arílicos de éstos polímeros de polioxialquileno (por ejem-
plo, éter glicólico de metil-poli-isopropileno, teniendo
un peso molecular promedio de 1000, éter difenílico de gli-
col polietilénico, teniendo un peso molecular de 500-1000,
éter dietílico de glicol olipropilénico teniendo un peso
10 molecular de 1000-1500, etc) o mono- y poli-ésteres carbo-
xílicos de los mismos, por ejemplo, los ésteres de ácido
acético, ésteres de ácido graso C₃-C₈ mezclados, o el diés-
ter de oxo-ácido C₁₃ de glicol tetraetilénico.

Otra clase adecuada de aceites lubricantes sin-
15 téticos comprende los ésteres de ácidos dicarboxílicos
(por ejemplo, ácido ftálico, ácido succínico, ácidos alquil-
succínicos y ácidos alquenil-succínicos, ácido maléico,
ácido azélaico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido fumá-
rico, ácido adipico, dímero de ácido linoleico, ácido maló-
20 nico, ácido malónico alquílico, ácidos malónicos alqueníli-
cos, etc.), con una variedad de alcoholes (por ejemplo,
alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol dodecílico,
alcohol 2-etilhexílico, glicoletilénico, monoéter de glicol
dietilénico, glicol propilénico, etc.). Ejemplos específi-
25 cos de estos ésteres incluyen adipato dibutílico, sebaceato
de di(2-etilhexilo), fumarato dihexílico normal, sebaceato
dioctílico, azelato di-isooctílico, azelato di-isodecílico,
ftalato dioctílico, ftalato didecílico, sebaceato de icosí-
lico, el diéster 2-etilhexílico del dímero de ácido linoleico,
30 el éster complejo formado reaccionando una mol de ácido

1 sebácico con dos moles de glicol tetraetilénico y dos moles de ácido 2-etil hexanoico y similares.

5 Los ésteres útiles como aceites sintéticos, también incluyen aquellos elaborados de ácidos monocarboxílicos C_5 a C_{12} y polioles y éteres de poliol, tales como, glicol neopentílico, trimetilol-propano, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, etc.

10 Los aceites con base de silicio, tales como los aceites de polialquil-, poliaril-, polialcoxi- o poliariloxi-siloxano y los aceites de silicato, comprenden otra clase util de lubricantes sintéticos (por ejemplo, silicato tetraetilíco, silicato tetra-isopropílico, silicato tetra-(2-etilhexílico), silicato tetra-(4-metil-2-tetraetilíco), silicato tetra-(p-butilo terciario-fenílico), disiloxano de hexil-(4-metil-2-pentoxi), poli(metil)siloxanos, siloxanos de poli(metilfenilo), etc.). Otros aceites lubricantes sintéticos incluyen ésteres líquidos de ácidos que contienen fósforo (por ejemplo, fosfato trioresílico, fosfato trioetilíco, éster dietílico de ácido decano-fosfónico, etc.), tetrahidrofuranos poliméricos y similares.

20 Los aceites no refinados, refinados y re-refinados (y mezclas de cada uno con el otro) del tipo descrito anteriormente, se pueden usar en las composiciones lubricantes de la presente invención. Los aceites no refinados, son aquellos que se obtienen directamente de una fuente natural o sintética, sin tratamiento adicional de purificación. Por ejemplo, un aceite de pizarra obtenido directamente de operaciones de retorta, un aceite de petróleo obtenido directamente de la destilación o un aceite de éster obtenido directamente de un proceso de esterificación

25

30

1 y usados sin tratamiento adicional, constituiría un aceite
no refinado. Los aceites refinados son refinados a los acei-
tes no refinados, excepto que han sido tratados adicional-
mente, en una o más etapas de purificación para mejorar una
5 o más de sus propiedades. Muchas de dichas técnicas de puri-
ficación son conocidas por aquellos conocidos en la materia,
tales como extracción con disolvente, extracción con ácido
o base, filtración, percolación, etc. Los aceites re-refina-
dos, se obtienen por procesos similares a aquellos usados
10 para obtener aceites refinados, aplicados a aceites refina-
dos, los cuales ya han sido usados en servicio. Tales acei-
tes re-refinados son también conocidos como aceites reproce-
sados y frecuentemente se procesan adicionalmente, por téc-
nicas dirigidas a la remoción de los aditivos consumidos o
15 productos de aceite desintegrados.

Generalmente, las composiciones lubricantes de
la presente invención, contienen una cantidad de la composi-
ción de condensado de Mannich sulfurado de esta invención,
suficiente para proporcionar propiedades dispersantes del
20 lodo. Normalmente, esta cantidad será entre 0,5 y 20% apro-
ximadamente, de preferencia entre 1 y 10% aproximadamente
del peso total del lubricante. En aceites lubricantes opera-
dos bajo condiciones extremadamente adversas, tales como,
aceites lubricantes para motores diesel marinos, los produc-
tos de reacción de esta invención, pueden estar presentes
25 en cantidades de hasta 30% en peso aproximadamente. Las
composiciones de aceite lubricante con base en aceites de
petróleo líquido, son preferidas.

Las composiciones lubricantes de la presente
30 invención pueden contener, en adición a las composiciones

1

de condensado de Mannich sulfurado de esta invención, otros aditivos que se usan normalmente en lubricantes. Tales aditivos incluyen, por ejemplo, detergentes auxiliares del tipo que forma ceniza (por ejemplo, sales neutras y sobrebásicas de organo-ácidos) y del tipo sin ceniza, agentes mejoradores del índice de viscosidad suplementarios, depresores del punto de vaciado, agentes, antiespumantes, agentes de presión extrema, agentes inhibidores de la herrumbre, agentes inhibidores de la oxidación y corrosión.

5

10

Las composiciones de combustible normalmente líquido de esta invención, generalmente están basadas en combustibles derivados de fuentes del petróleo, por ejemplo, combustibles destilados del petróleo normalmente líquidos, aunque éstos pueden incluir aquellos que se producen sintéticamente por el proceso de Fischer-Trpsch y algunos otros relacionados, el procesamiento de materiales de desperdicio orgánicos o el procesamiento de carbón, lignita y roca de pizarra, dichas composiciones tienen relaciones de ebullición, viscosidades, puntos de turbidez y vertido variables, etc., de acuerdo con su uso final, como es bien sabido por aquellos entendidos en la materia. Entre dichos combustibles, están aquellos conocidos comúnmente como gasolina para motores y de aviación, combustibles diesel, combustibles para motores a chorro, queroseno, combustibles destilados, aceites para calefacción, combustibles residuales, combustibles de carbonera, etc. Las propiedades de dichos combustibles son bien conocidas por los expertos en la materia, tal como se ilustra, por ejemplo, por las normas de la ASTM D & 396-73 (aceites combustibles) y D & 439-73 (gasolinas), obtenibles de la "American Society For Testing Ma-

15

20

25

30

1 terials", 1916 Race Street, Philadelphia, Pa., 19103. E.U.A.
Combustibles conteniendo materiales no-hidrocarbonaceos,
tales como, alcoholes (por ejemplo, metano).

5 Las composiciones de combustible de la presen-
te invención, pueden contener de 0,0001% a 5% aproximada-
mente (con base en el peso de la composición final), de
preferencia de 0,001% a 0,1% aproximadamente de los conden-
sados de Mannich sulfurados descritos anteriormente. La
presencia de estas composiciones aditivas, imparte, caracte-
10 rísticas deseables, tales como propiedades de dispersión
del lodo y/o propiedades anti-herrumbre a la composición
de combustible.

15 Las composiciones de combustible de esta inven-
ción pueden contener, en adición a dichas composiciones de
condensado de Mannich de esta invención, otros aditivos
que son bien conocidos por aquellos entendidos en la materia.
Estos pueden incluir agentes antidetonantes, tales como,
compuestos de plomo tetraalquílico, expulsadores de plomo,
tales como, halo-alcanos, preventores o modificadores de
20 depósito, tales como, fosfatos triarílicos, colorantes,
mejoradores del cetano, antioxidantes, tales como, 2,6-
dibutilo-terciario,-4-metilfenol, inhibidores de la herrum-
bre suplementarios, tales como ácidos succínicos alquiliza-
dos y anhídridos, agentes bacteriostáticos, inhibidores
de goma, desactivadores de metales, dispersantes del lodo
25 suplementarios para lubricantes de la parte superior de
los cilindros y detergentes y similares.

30 Las composiciones de éster de esta invención,
se pueden agregar directamente al combustible o lubricante
que va a tratarse, o se pueden diluir con un disolvente/
diluyente inerte, tal como, los diferentes aceites y com-

1

bustibles normalmente líquidos, descritos en detalle anteriormente, para formar concentrados de aditivo. Estos concentrados contienen generalmente, de 20 a 90% aproximadamente de la composición aditiva y pueden contener en adición, cualquiera de los aditivos conocidos descritos

5

anteriormente, particularmente los dispersantes sin ceniza descritos con anterioridad. Obviamente, un concentrado normalmente empleará como disolvente/diluyente, un líquido que sea el mismo o que sea soluble en el combustible o lubricante en el cual se va a usar.

10

Las composiciones de lubricante y combustible y concentrados de esta invención, están ejemplificadas por lo siguiente:

Ejemplo A

15

Una gasolina teniendo una presión de vapor Reid de 0,7 kilogramos por centímetro cuadrado y conteniendo 0,5 gramos de tetraetilo de plomo por litro y 15 partes por millón de partes de gasolina, del producto de reacción descrito en el ejemplo 1.

20

Ejemplo B

Un aceite de motor de grado SAE 10 W 40, conteniendo 5,5% de la solución en aceite al 40%, del producto de reacción descrito en el ejemplo 10 (condensado 3,34% sulfurado,) y otros aditivos convencionales.

25

Las composiciones para concentrado aditivo, lubricante y combustible de esta invención, han sido ejemplificadas específicamente con anterioridad, para ayudar a aquellos expertos en la materia, en el entendimiento y práctica de la invención. Muchas variaciones y desviaciones obvias de estas enseñanzas específicas, serán eviden-

30

1 tes para aquellos entendidos en la materia, con base en
los principios y divulgaciones aquí proporcionadas y en la
técnica previa. Dichas variaciones y desviaciones, se con-
sideran dentro del alcance de la presente invención, a menos
5 que estén claramente excluidas por las cláusulas del apén-
dice.

En resumen la Patente de Invención que se soli-
cita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

10 1.- Un procedimiento para la preparación de un
condensado mejorado de Mannich conteniendo nitrógeno, útil
como aditivo para lubricantes y combustibles normalmente
líquidos, que consiste en sulfurar con azufre elemental
una composición de Mannich convencional conteniendo nitró-
15 geno, empleando de 0,1 a 20% en peso de azufre aproxima-
damente, a una temperatura comprendida entre el punto de fu-
sión del azufre y 300°C aproximadamente, en presencia o
ausencia de un disolvente.

20 2.- Un procedimiento según la Reivindicación 1,
donde el azufre se agrega por etapas durante el curso de
la reacción.

3.- Un procedimiento según la Reivindicación 1,
donde la temperatura de reacción está comprendida entre
150° y 250°C. aproximadamente.

25 4.- Un procedimiento según la Reivindicación
1, donde el disolvente es un aceite.

5.- Se reivindica por último como objeto sobre
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita
por: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CONDENSADO
30 MEJORADO DE MANNICH CONTENIENDO NITROGENO, UTIL. COMO ADITI-

VO PARA LUBRICANTES Y COMBUSTIBLES NORMALMENTE LIQUIDOS.

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

Madrid, 22 de Abril de 1976
BERNARDO UNGRIA

P.P.



1

5

10

15

20

25

30