

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	456092	10	A 1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	18-2-77		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	659,454		19-2-76		Estados Unidos

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C10M		

64	TITULO DE LA INVENCION
	UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION LUBRICANTE

71	SOLICITANTE (S)
	THE LUBRIZOL CORPORATION

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	29400 Lakeland Blvd., P.O. Box 17100, Euclid Station, Cleveland, Ohio 44117, Estados Unidos.

72	INVENTOR (ES)
	Jerry Lee Musser y Frederick William Koch, ambos estadounidenses.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU

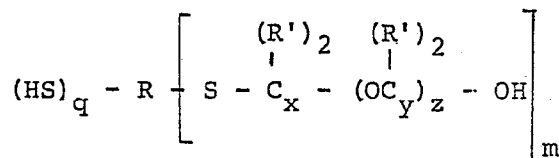
OF.

1

RESUMEN DE LA INVENCION

Las composiciones lubricantes que contienen una proporción mayoritaria de un aceite lubricante y una proporción minoritaria de por lo menos un aditivo de fórmula:

5



10

donde R es un grupo de base hidrocarburada conteniendo hasta unos 30 átomos de carbono y con una valencia de m + q; cada radical R' está seleccionado independientemente entre hidrógeno y un grupo de base hidrocarburada de hasta unos 20 átomos de carbono; x e y son independientemente 2 a 5; z es de 0 a 5; q es de 0 a 4 y m es de 1 a 5, con la condición de que m + q es de 1 a 6, presentan mayor resistencia a la degradación oxidativa y propiedades antidesgaste.

15

COMPENDIO DE LA INVENCION

20

Esta invención se refiere a composiciones lubricantes que utilizan hidroxi-tioéteres, a métodos de uso de estas composiciones lubricantes y a concentrados aditivos para la formación de estas composiciones lubricantes. Más específicamente, esta invención se refiere a composiciones lubricantes con mayor resistencia a la degradación oxidativa, propiedades antidesgaste y otras propiedades útiles comunicadas por ciertos hidroxi-tioéteres, métodos de uso de estas composiciones y concentrados aditivos para formar las composiciones lubricantes.

25

30

Las composiciones lubricantes de esta invención son adecuadas para diversas aplicaciones de lubricación. De especial interés son las composiciones lubricantes de esta invención en las que el aceite lubricante presenta mayor

1 estabilidad oxidativa en condiciones de lubricación a temperatura relativamente alta (v.g. desde 80 a 220°C o más), debida a la presencia en las mismas de uno o más hidroxioésteres descritos con más detalle más adelante.

5 La terminología "composición lubricante" y "composición de aceite lubricante", en el sentido utilizado aquí y en las reivindicaciones, se refiere solamente a las composiciones lubricantes de transmisión tales como líquidos de transmisión automática y manual para automóviles y composiciones lubricantes para motores diesel de ferrocarril. Entre estas composiciones lubricantes se encuentran las que entran en contacto normalmente con materiales susceptibles a la corrosión. ("los materiales susceptibles a la corrosión" son aquellos materiales especialmente susceptibles a la corrosión causada por el azufre y por muchas composiciones que contienen azufre).

10

15

La susceptibilidad de los aceites lubricantes a la degradación oxidativa es generalmente conocida. Sin embargo, incluso aunque estos aceites presenten una estabilidad oxidativa aceptable, normalmente tienen que cumplir otros diversos criterios para presentar la máxima utilidad en ciertas aplicaciones de lubricación. Por consiguiente, se prosiguen los esfuerzos para obtener composiciones lubricantes que no solamente presenten una estabilidad oxidativa aceptable sino que además cumplan las otras diversas demandas planteadas a los lubricantes modernos.

20

25

Entre las composiciones lubricantes de esta invención se encuentran las composiciones que son esencialmente pasivas bajo condiciones típicas de operación a los materiales susceptibles de corrosión tales como metales que con

30

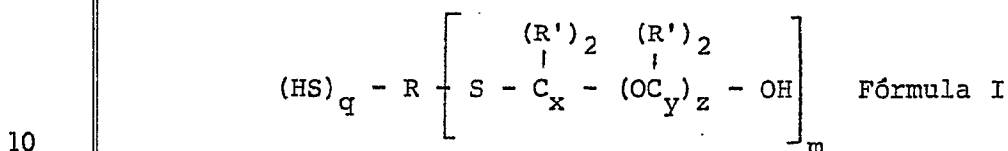
1 tienen plata (v.g. soldador) que están presentes en muchos
sistemas actuales de transmisión automática de automóviles
y otros medios lubricantes. Por consiguiente, un aspecto de
5 esta invención se dirige a responder a la necesidad de compo-
siciones lubricantes que no solamente presenten una mayor es-
tabilidad oxidativa a altas temperaturas sino que además sean
esencialmente pasivas en medios lubricantes que contienen sol-
dador de aleación de plata/cobre.

10 La preparación de los hidroxí-tioéteres del tipo re-
querido por esta invención ha sido descrita en la técnica
anterior. Son ejemplos de esta preparación las patentes es-
tadounidenses 2.570.050, 2.766.997 y 2.863.799. Estas publi-
caciones son expresamente incorporadas aquí por referencia
15 a su descripción de procedimientos conocidos para la obten-
ción de los hidroxí-tioéteres así como su descripción de hi-
droxí-tioéteres adecuados específicos. También es de interés
la patente alemana publicada 2.459.423 y la patente estado-
unidense 3.919.093.

20 Un objeto fundamental de la invención es proporcionar
nuevas composiciones lubricantes, concentrados aditivos y mé-
todos de lubricación. Otro objeto de esta invención es propor-
cionar composiciones lubricantes con estabilidad oxidativa
y propiedades antidesgaste proporcionadas por ciertos hidro-
25 xi-tioéteres. Todavía otro objeto de esta invención es propor-
cionar composiciones lubricantes y métodos de lubricación en
medios a alta temperatura que contienen materiales suscepti-
bles de corrosión. Otro objeto de esta invención es propor-
cionar composiciones lubricantes y métodos de lubricación
30 adecuados para uso en medios lubricantes con superficies que
contienen aleaciones de plata, tales como soldador de plata/-

1 cobre, que están en contacto con las composiciones lubrican-
tes. Estos y otros objetos se consiguen de acuerdo con la
descripción que sigue.

5 Las composiciones lubricantes de esta invención
están constituidas por una proporción mayoritaria de un
aceite lubricante y una proporción minoritaria de por lo
menos un aditivo de fórmula:

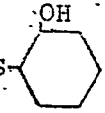


15 donde R es un grupo de base hidrocarburada de hasta unos
30 átomos de carbono y con una valencia de $m + q$; cada gru-
po R' está seleccionado independientemente entre hidrógeno
y un grupo de base hidrocarburada de hasta unos 20 átomos
de carbono; x e y son cada uno de ellos independientemente
un número entero de 2 a 5; z es un número entero de 0 a 5;
20 q es un número entero de 0 a 4; y m es un número entero de
1 a 5, con la condición de que la suma de $m + q$ es de 1 a
6. Los compuestos preferidos son aquéllos donde R es un hi-
drocarburo saturado de unos 6 a unos 18 átomos de carbono;
cada grupo R' está seleccionado entre hidrógeno o alquilo
inferior de hasta 7 átomos de carbono, preferiblemente hi-
drógeno, metilo o etilo; q es 0; m es 1 o 2, preferiblemen-
te 1; x es 2; y es 2 y z es 0 o 1. Naturalmente, también
25 se consideran aquí y en las reivindicaciones las composicio-
nes lubricantes que contienen mezclas de dos o más de estos
compuestos. (En estas mezclas, el valor medio de x , y , z , q
y m puede ser un número fraccionario dentro de los amplios
y preferidos límites citados). Los compuestos especialmente
30 preferidos corresponden a aquéllos que contienen un grupo

1 hidroxí que se encuentra en posición β con respecto a los átomos de azufre divalentes.

5 Cuando $q + m$ es mayor de 1, R es preferiblemente un grupo que no contiene más de 2 átomos de azufre divalentes directamente unidos a un átomo de carbono cualquiera y preferiblemente solo contienen un átomo de azufre por átomo de carbono.

10 En el sentido utilizado aquí y en las reivindicaciones, un grupo de "base hidrocarburada" es un grupo de carácter predominantemente hidrocarburo dentro del contexto de esta invención. Estos grupos que son adecuados para R (donde m es 1 y q es 0) o R' son los siguientes:

15 (a) grupos hidrocarburo, es decir, alifáticos (v.g. alquilo o alquenilo), alicíclicos (v.g. cicloalquilo o cicloalquenilo), aromáticos, alifático-aromáticos y alicíclico-aromáticos, aromático-alifáticos y aromático-alicíclico y similares, así como grupos cíclicos donde el anillo está completado a través de otra parte de la molécula (es decir, dos cualesquiera de los sustituyentes indicados pueden formar
20 unidos un grupo alicíclico como, por ejemplo, en el hidroxioéter de fórmula $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{S}$ , donde dos grupos R forman parte de un radical ciclohexilo). Estos grupos hidrocarburo contienen solamente átomos de carbono y de hidrógeno y son conocidos por los expertos en este campo. Pueden ser saturados o insaturados pero generalmente están exentos de insaturación acetilénica (es decir, $\text{-C}\equiv\text{C-}$). Habitualmente están exentos de insaturación etilénica (es decir, >C=C<) pero debe observarse que la insaturación aromática como la presente en el benceno no se considera insaturación etilénica.

25
30

1 Los grupos hidrocarburos son preferiblemente alifá-
ticos y todavía mejor alifáticos saturados; v.g. alquilo.
Como ejemplos podemos citar los grupos hidrocarburo monova-
lente tal como: (1) alquilo, como etilo, isooctilo, dodeci-
5 lo y eicosilo; (2) alquenilo, como 2-propil-6-decenilo, 12-
octadecenilo, alilo y dodecenilo; (3) cicloalquilo, como
ciclooctilo y ciclohexilo; (4) cicloalquenilo como ciclopent-
tenilo, ciclohexenilo y ciclooctenilo; (5) arilo, como fe-
nilo, naftilo y difenilo; (6) cicloalquilalquilo, como ci-
10 clopropiletilo y ciclooctilbutilo; (7) cicloalquenilalqui-
lo, como ciclohexenilpropilo y ciclopentenilmetilo; (8)
arilalquilo, como bencilo, feniletilo y naftiletilo; (9)
arilalquenilo, como fenilvinileno y 2-xililalilo; (10) al-
quilocicloalquilo, como trimetilciclododecilo y butilciclo-
15 heptilo; (11) alquenilcicloalquilo, como vinilciclopentilo
y butilenciclooctilo; (12) alquilcicloalquenilo, como butil-
ciclohexenilo y metilciclooctenilo; (13) alquenilcicloalque-
nilo, como vinilciclopentenilo y butilencicloheptenilo; (14)
arilocicloalquilo, como xililciclododecilo y naftilciclohexi-
20 lo; (15) arilocicloalquenilo, como fenilciclohexenilo y to-
lilciclododecenilo; (16) alquilarilo, como eicosilfenilo y do-
decilfenilo; (17) alquenilarilo, como alilfenilo, octenilfe-
nilo y 2-butenilfenilo; (18) cicloalquilarilo, como ciclo-
butilfenilo y ciclohexilnaftilo; (19) cicloalquenilarilo,
25 como ciclopentenilfenilo y ciclohexenilfenilo.

Cuando $m + q$ es 2, 3, 4, 5 o 6, son ejemplos de
grupos R los grupos divalentes, trivalentes, tetravalentes,
pentavalentes o hexavalentes que son análogos a los grupos
monovalentes que acabamos de describir, a excepción de los
30 enlaces de valencia adicionales. Son ejemplos de estos gru-

1 pos polivalentes análogos R los grupos alquileo como
- $(\text{CH}_2)_n$ -, donde n es, por ejemplo, 12 a 30; alquilen(infe-
rior)-fenileno; hexadecanotriilo; tricosantetrailo; eicosan-
5 pentailo; etc. Sin embargo, en general, por razones económi-
cas se prefieren los grupos R monovalentes o divalentes,
especialmente los grupos R monovalentes.

(b) Grupos hidrocarburo sustituido; es decir, gru-
pos que contienen sustituyentes polares o no hidrocarbura-
dos, no reactivos o esencialmente no reactivos, que, en el
10 contexto de esta invención, no alteran el carácter predomi-
nantemente hidrocarburado del grupo. Son sustituyentes no
hidrocarbурados o polares no reactivos o esencialmente no
reactivos, representativos de los que pueden estar presen-
tes como sustituyente, los sustituyentes halogenados como
15 cloro, flúor, bromo y yodo; nitro; alcoxi inferior como
butoxi y hexiloxi; alquiltio inferior como metiltio, pen-
tiltio y heptiltio; carbohidrocarbiloxi (es decir, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{hi}$ -
drocarbilo), especialmente carboalcoxi (inferior) (es decir
20 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{alquilo}$ inferior). La sustitución y la naturaleza del
sustituyente sobre los grupos de base hidrocarbурada es tal
que no se destruye el carácter esencialmente hidrocarbурado
del grupo. Así, en vista de este requisito, estos grupos
normalmente no contienen más de dos de dichos sustituyentes
polares o no hidrocarbурados por grupo hidrocarburo sustitui-
do y habitualmente no contienen más de un sustituyente po-
lar o no hidrocarbурado por cada 15 átomos de carbono apro-
ximadamente en el grupo hidrocarburo sustituido. En otras
25 palabras, los grupos hidrocarburos sustituidos son análogos
a los grupos hidrocarburo descritos e ilustrados anterior-
mente, salvo la presencia de ciertos sustituyentes polares
30

1 o no hidrocarburo que no alteran materialmente el carácter predominantemente hidrocarburo de los grupos de base hidrocarburoada.

5 Los grupos de base hidrocarburoada de esta invención son normalmente "esencialmente saturados". El término "esencialmente saturados" en el sentido utilizado aquí caracteriza a los grupos exentos de insaturación acetilénica ($-C\equiv C-$) donde no hay más de un ligando etilénico ($>C=C<$) por cada 12 enlaces covalentes de carbono-carbono. Los llamados "dobles enlaces" de los anillos aromáticos (v.g. benceno) no se consideran como contribuidores a la insaturación en relación con la terminología "esencialmente saturado". Habitualmente no habrá más de un promedio de alrededor de un ligando etilénico por grupo monovalente y polivalente esencialmente saturado como los descritos anteriormente. Preferiblemente (a excepción de los anillos aromáticos) todos los enlaces carbono-carbono de un grupo esencialmente saturado serán enlaces saturados; es decir, un grupo estará exento de enlaces acetilénicos y etilénicos.

20 En el sentido utilizado en esta memoria y en las reivindicaciones, el término "inferior", cuando se utiliza en combinación con la terminología relativa a un grupo químico como alquilo, alqueno, alqueno y similares, describe estos grupos con un contenido total en átomos de carbono de hasta 7. Por ejemplo, el término "alquilo inferior" incluye todos los radicales alquilo de cadena lineal y ramificada que contienen hasta 7 átomos de carbono.

25 Los hidroxi-tioéteres especialmente preferidos de esta invención son compuestos donde:

30 (1) R es un hidrocarburo saturado conteniendo

1 desde unos 6 átomos de carbono hasta unos 18, especialmente un hidrocarburo alifático saturado o alicíclico-alifático y todavía mejor un grupo alquilo de unos 8 a unos 16 átomos de carbono;

5 (2) cada grupo R' está seleccionado independientemente entre hidrógeno y alquilo inferior, especialmente metilo y etilo;

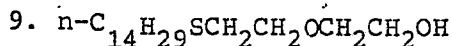
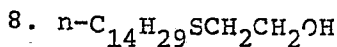
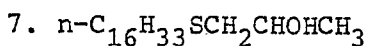
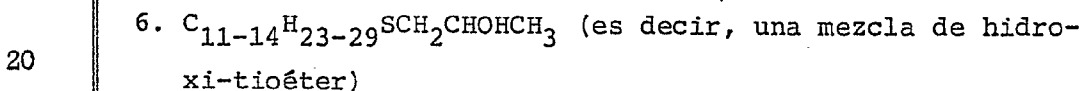
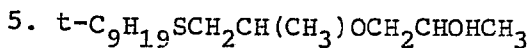
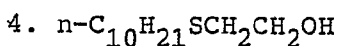
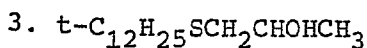
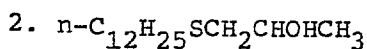
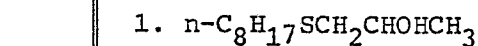
(3) x e y son individualmente 2;

(4) z es 0 o 1, preferiblemente 0;

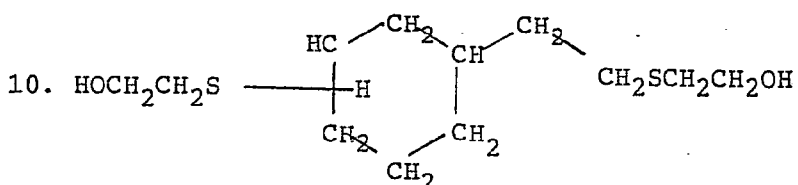
10 (5) m es 1 o 2, preferiblemente 1 y

(6) q es 0.

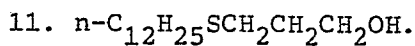
Son ejemplos de estos hidroxi-tioéteres preferidos los siguientes:



25



30



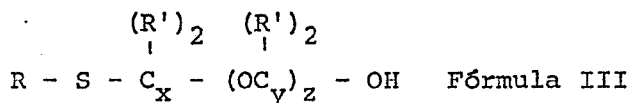
1 La forma particular en que se preparan estos hidroxi-
tioéteres no constituye un aspecto crítico de esta invención.
Existen varias vías para la preparación de los hidroxi-tio-
éteres. Por ejemplo, pueden formarse hidroxi-tioéteres para
5 uso en esta invención por reacción de un monomercaptano de
fórmula $R(SH)_p$ (donde p es 1) con un epóxido. Esta reacción
puede efectuarse a temperaturas comprendidas entre unos $30^\circ C$
e inmediatamente por debajo de la temperatura de descomposi-
ción de las sustancias reaccionantes o de los productos y
10 preferiblemente se realiza entre unos 40 y unos $200^\circ C$. El
uso de un catalizador facilita la reacción y habitualmente
se prefiere un catalizador básico (v.g. sodio metálico o hi-
dróxido sódico).

15 A proporciones aproximadamente equimoleculares de mono-
mercaptano y epóxido y a temperaturas de reacción más bajas
(v.g. 50 a $130^\circ C$) es favorecido un producto de monocondensa-
ción que en su mayor parte responde a la fórmula:



20 donde R , R' y x son los indicados anteriormente.

25 Las temperaturas de reacción más altas (v.g. $130-200^\circ C$
o mayores) y/o cantidades molares de epóxido en exceso sobre
la cantidad molar de monomercaptano favorecen en general la
formación de compuestos que en su mayor parte responden a la
fórmula:



30 donde R , R' , x e y son los descritos anteriormente y z es
fundamentalmente mayor de 0; es decir, en el producto de
reacción resultante, el valor numérico medio de z será supe-

1 rior a 0 aunque algunos de los hidroxio-tioéteres del produc-
to de reacción pueden corresponder a la fórmula anterior don-
de z es 0.

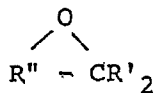
5 En el producto de reacción final puede quedar algo de
monomercaptano de partida que no ha reaccionado y/o de epó-
xido que no ha reaccionado pero el producto de reacción to-
tal puede ser utilizado como aditivo para las composiciones
de aceite lubricante. Normalmente, los epóxidos que pueden
10 ser fácilmente separados por destilación se separan y recu-
peran. En general se prefiere utilizar por lo menos una can-
tidad estequiométricamente equivalente de epóxido de manera
que todos los grupos mercapto (es decir, -SH) se convierten
en grupos tioéter. El peso equivalente de un mercaptano está
15 basado en el número de grupos mercapto presentes. Así, el
peso equivalente de un monomercaptano es su peso molecular;
el de un dimercaptano es la mitad de su peso molecular; el
de un trimercaptano es un tercio de su peso molecular, etc.
El peso equivalente de los epóxidos corresponde a sus pesos
20 moleculares. Así, una cantidad estequiométricamente equiva-
lente de mercaptano y epóxido corresponde a un mol de epóxi-
do por cada peso equivalente de mercaptano.

Los mercaptanos útiles en esta preparación pueden ob-
tenerse por reacción de una olefina con sulfuro de hidróge-
no en presencia de un catalizador. Se encuentran ejemplos
25 de estas preparaciones en las patentes estadounidenses
3.049.567, 2.928.880, 3.005.030 y 3.032.592, que se incorpo-
ran aquí por referencia en lo relativo a su descripción de
la preparación de los mercaptanos adecuados.

30 Los mercaptanos útiles en esta preparación de los hi-
droxio-tioéteres pueden ser mercaptanos primarios, secundarios

1 o terciarios. Muchos de estos materiales son productos co-
merciales. Se prefieren los mercaptanos terciarios prepara-
dos a partir de hidrocarburos a base de tri- y tetra-prope-
no y di- y tri-isobutileno.

5 Los epóxidos adecuados para uso en la preparación ci-
tada de los hidroxí-tioéteres de esta invención son los com-
puestos de fórmula:



10 donde R' es el descrito anteriormente y R'' es $\begin{array}{c} (\text{R}')_2 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{W} \end{array}$ y w
es de 1 a 4, preferiblemente 1 o 2 y todavía mejor 1.

15 Como ejemplos de estos epóxidos podemos citar el óxi-
do de etileno, óxido de propileno, 1,2-epoxihexano, 1,2-epo-
xihexadecano, 1,3-epoxibutano, 3,5-epoxiheptano, 1,2-epoxi-
ciclohexano, 4,5-epoxidecano, 1,2-epoxi-5-oxi-heptano, 1,2-
epoxi-6-propil-tridecano, oxetanos, ésteres de ácido 9,10-
epoxiesteárico, óxidos de estireno, óxido de para-cloroesti-
reno y mezclas de dos o más de ellos. En general, puede em-
20 plearse cualquiera de estos epóxidos que sea estable en las
condiciones de reacción pero la reactividad de los epóxidos
terminales hace que sean los más preferidos. Se prefieren
los óxidos de alquileno terminales, especialmente los óxidos
de alquileno inferior terminales, siendo los epóxidos más
25 preferidos el óxido de etileno y el óxido de propileno o sus
mezclas. Sin embargo, debe observarse que los epóxidos de pe-
so molecular más alto (es decir, epóxidos C₁₀-C₂₀) son úti-
les para comunicar niveles más altos de solubilidad en aceites
a los hidroxí-tioéteres, si así se desea.

30 La reacción del epóxido y el mercaptano puede llevarse

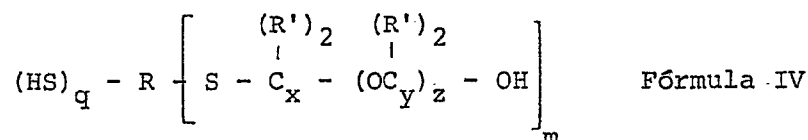
1 a cabo en presencia o ausencia de disolventes o diluyentes
adicionales como medios de reacción. Un método conveniente
de efectuar una reacción consiste en añadir el epóxido en
5 pequeñas cantidades sobre un exceso de mercaptano, con lo
que el mercaptano y el hidroxitióter resultante pueden
formar el medio de reacción. Si se desea, la reacción puede
proseguirse hasta que ha reaccionado casi la totalidad del
mercaptano. Cuando la reacción se lleva a cabo en presencia
de un medio de reacción adicional, es decir, uno o más dilu-
10 yentes o disolventes orgánicos, esencialmente inertes y nor-
malmente líquidos, la cantidad total de diluyente o disolven-
te utilizada no es crítica. Normalmente este diluyente cons-
tituye alrededor del 10 al 80 % y preferiblemente del 30 al
70 % del peso del medio de reacción, calculado sobre el peso
15 total de sustancias reaccionantes y medio de reacción en la
mezcla de reacción. Por "esencialmente inerte" se entiende un
material que no interfiera materialmente de forma adversa
con la reacción ni reaccione en grado significativo en las
condiciones de la reacción descritas e ilustradas aquí.

20 Los diluyentes o disolventes adecuados son los hidro-
carburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos
clorados, éteres y similares, tales como benceno, tolueno,
xileno, heptano, octano, ciclohexano, metilciclohexano, que-
roseno, aceite mineral, clorobenceno, éter n-propílico, éter
25 metil-n-amílico y mezclas de dos o más de ellos. La selección
de medios de reacción específicos adecuados está al alcance
del experto en este campo.

30 La reacción se lleva a cabo convenientemente a la pre-
sión atmosférica pero también puede efectuarse a presiones
inferiores o superiores a la atmosférica, si se desea. Una

1 vez completada la reacción, puede separarse el producto de-
seado, si así se desea, de la masa de reacción por técnicas
conocidas. La mayor parte de los sólidos presentes son nor-
malmente eliminados por filtración. Una técnica de separación
5 conveniente utiliza un auxiliar de filtración de tierra de
diatomeas. En general, no es necesario separar todo el cata-
lizador o todos los subproductos de la reacción, especial-
mente cuando estos materiales se encuentran en proporciones
bajas (v.g. 0,1 % en peso).

10 Como en las reacciones de monomercaptano-epóxido ante-
riores, los polimercaptanos de fórmula $R(SH)_p$, donde p es
de 2 a 6 (preferiblemente 2 a 4 y todavía mejor 2) pueden
reaccionar con los epóxidos para formar compuestos que en
su mayor parte responden a la fórmula:

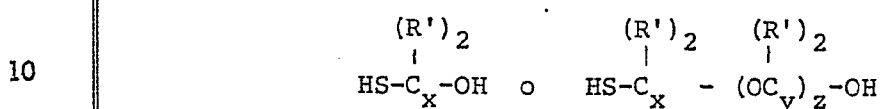


20 donde q es p - m y puede valer de 2 a 4; m puede valer has-
ta 6 y habitualmente es igual a p (preferiblemente p y m son
2 y q es 0 cuando se utilizan polimercaptanos) y R, R', x,
y y z son los descritos anteriormente.

25 Como ejemplos de polimercaptanos podemos citar el deca-
metilenditíol, 2,6-dimetiloctanoditíol, octadecametilenditíol,
2,7-naftalenditíol y neopentanotetratíol. Otros polimercapta-
nos útiles pueden encontrarse en la obra Organic Chemistry
of Bivalent Sulfur, volumen I, por E.E. Reid, 1958, publica-
da por Chemical Publishing Co., Inc. que se incorpora expre-
samente aquí por referencia a sus descripciones de polimercap-
tanos adecuados.

30 Como ya se ha dicho, esta invención no se limita a nin-

1 guna vía particular de preparación de los hidroxii-tioéteres.
Como vía alternativa, los hidroxii-tioéteres de esta inven-
ción también pueden ser preparados por reacción de un compues-
to mono-insaturado o poli-insaturado (v.g. una olefina) y un
5 mercaptoalcohol. Así, por ejemplo, puede hacerse reaccionar
el 2-mercaptoetanol con 1-deceno para formar sulfuro de 2-
hidroxietilo y n-decilo. Asimismo, pueden utilizarse otros
mercaptoalcoholes de fórmula:



donde x, y, z y R' son los descritos anteriormente para for-
mar hidroxii-tioéteres comprendidos dentro de esta invención.
Las condiciones para esta reacción, junto con otras vías
15 alternativas para la preparación de hidroxii-tioéteres de es-
ta invención pueden encontrarse en la obra Organic Chemistry
of Bivalent Sulfur, volumen II, por E.E. Reid, 1960, publica-
da por Chemical Publishing Co., Inc., que se incorpora aquí
por referencia a su descripción de la preparación de hidro-
xi-tioéteres a partir de estos compuestos insaturados y mer-
captoalcoholes.

Los hidroxii-tioéteres de esta invención son materiales
solubles en aceite o establemente dispersables. Los términos
"solubles en aceite" o "establemente dispersables en aceite"
25 en el sentido utilizado aquí no indican necesariamente que
los materiales sean solubles, miscibles o susceptibles de
ser suspendidos en aceite en todas las proporciones. Sin
embargo, significa que los hidroxii-tioéteres, por ejemplo,
son solubles o establemente dispersables en aceite en un gra-
do suficiente para contribuir a la estabilidad oxidativa en
30 el medio en el que se emplea el aceite. Así, aunque algunos

1 de los hidroxí-tioéteres de esta invención pueden no ser
solubles o establemente dispersables en todas las proporcio-
nes en los aceites lubricantes, son solubles o establemente
5 dispersables en proporciones suficientes para contribuir a
la estabilidad frente a la oxidación del aceite lubricante.
Además, la incorporación adicional de un dispersante y/u
otros aditivos también puede permitir la incorporación de
proporciones más altas de un hidroxí-tioéter particular,
si se desea. Sin embargo, en general, los hidroxí-tioéteres
10 solos deben ser solubles o establemente dispersables en una
proporción de alrededor del 0,01 % en peso como mínimo, pre-
feriblemente alrededor del 0,1 % en peso como mínimo, a 25°C,
en el aceite lubricante de base particular empleado.

15 Los hidroxí-tioéteres de esta invención se emplean en
composiciones lubricantes en proporciones de alrededor de
0,01 a 20 % en peso o más altas, sobre el peso total de la
composición de aceite lubricante final. Preferiblemente, los
hidroxí-tioéteres constituyen alrededor de 0,1 al 10 % del
20 peso total de la composición oleosa lubricante final. En ge-
neral, los hidroxí-tioéteres se utilizan en cantidades sufi-
cientes para aumentar la estabilidad oxidativa y/o las pro-
piedades antidesgaste de la composición lubricante, en con-
diciones de lubricación a alta temperatura. Así, por ejemplo,
25 en los líquidos de transmisión automática, la cantidad de
hidroxí-tioéter será normalmente alrededor de 0,1 a 10 % en
peso, mientras que ciertas composiciones lubricantes diesel
pueden requerir cantidades de hasta el 10 % en peso o más
altas.

30 Las composiciones lubricantes de esta invención pre-
feriblemente contienen uno o más dispersantes para el aceite

1 lubricante. Estos dispersantes se caracterizan por su capa-
cidad para suspender y/o dispersar los lodos, etc, en las
composiciones lubricantes y son solubles o establemente
dispersables en aceite en las composiciones lubricantes, en
5 las proporciones y en el medio empleado.

Los dispersantes, cuando se emplean, se utilizan en
una proporción de alrededor del 0,01 al 20 % en peso o más
alta, dependiendo de factores tales como la naturaleza del
dispersante y la naturaleza del aceite lubricante. Habitual
10 mente estos dispersantes se emplean en una proporción de
alrededor del 0,1 al 15 % en peso. Estos porcentajes se re-
fieren al porcentaje en peso calculado sobre el peso total
de la composición oleosa lubricante final.

El término "dispersante" en el sentido utilizado en
15 esta memoria y en las reivindicaciones se refiere a los ma-
teriales seleccionados entre el grupo formado por: (A) disper-
santes de base nitrogenada acilada de alto peso molecular;
(B) dispersantes de base éster de alto peso molecular; (C)
dispersantes de base de Mannich de alto peso molecular; (D)
20 dispersantes de base hidrocarbamilamínica de alto peso mole-
cular; (E) productos post-tratados de uno o más de los apar-
tados (A) a (D); (F) dispersantes interpoliméricos con gru-
pos colgantes repetidos de hasta unos 24 átomos de carbono;
y (G) mezclas de dos o más de cualesquiera de los dispersan-
25 tes incluidos en (A) a (F). La preparación y uso de estos
dispersantes es generalmente conocida en la técnica.

(A) Dispersantes de base nitrogenada acilada de alto
peso molecular.

Estos dispersantes pueden caracterizarse en general
30 como materiales que contienen por lo menos un grupo solubili-

1 zante en aceite, de alto peso molecular, que es un grupo
de base hidrocarburada que contiene normalmente como mínimo
alrededor de 30 átomos de carbono alifáticos y caracteri-
zados además por contener como mínimo un átomo de nitrógeno
5 directamente unido a un grupo polar.

Los dispersantes de la Clase (A) son habitualmente
mezclas complejas cuya composición exacta no es fácilmente
identificable. Por consiguiente, estos dispersantes son fre-
cuentemente descritos teniendo en cuenta su método de prepa-
10 ración. Se encuentran ejemplos de los dispersantes de la Cla-
se (A) en muchas patentes estadounidenses, tales como:

3.172.892	3.341.542	3.630.904
3.215.707	3.444.170	3.632.511
3.219.666	3.448.048	3.787.374
15 3.272.746	3.454.607	3.804.763
3.316.177	3.541.012	3.836.470

Las patentes estadounidenses citadas se incorporan
aquí expresamente por referencia a sus enseñanzas sobre la
preparación y uso de los dispersantes de la Clase (A).

20 Una vía conveniente para la preparación de los disper-
santes de la Clase (A) consiste en hacer reaccionar un "agen-
te acilante de ácido carboxílico" con un compuesto nitroge-
nado tal como una amina, solo o en combinación con un com-
puesto hidroxilado orgánico. En el sentido utilizado aquí,
25 el término "agente acilante de ácido carboxílico" describe
un ácido o derivados del mismo tal como anhídridos, haluros,
ésteres, amidas, imidas, amidinas o similares. Estos agentes
acilantes de ácido carboxílico han sido descritos anterior-
mente con detalle. Incluyen agentes acilantes del tipo de
30 ácido monocarboxílico o del tipo de ácido policarboxílico.

1 Los agentes acilantes monocarboxílicos y policarboxí-
licos han sido descritos, por ejemplo, en las patentes esta-
dounidenses 3.087.936, 3.163.603, 3.172.892, 3.189.544,
3,219.666, 3.272.746, 3.288.714, 3.306.907, 3.331.776,
5 3.340.281, 3.341.542, 3.346.354, 3.381.022 y 3.755.169. Por
razones de brevedad, estas patentes se incorporan aquí por
referencia a sus enseñanzas sobre la preparación y uso de
los agentes acilantes monocarboxílicos y policarboxílicos.
Los agentes acilantes preferidos habitualmente contienen co-
10 como mínimo alrededor de 50 átomos de carbono alifáticos en
los átomos del sustituyente.

 La preparación de agentes acilantes de ácido monocar-
boxílico típicamente útiles se ha descrito en la patente
estadounidense 3.833.624, en las columnas 2-4, líneas 51-73,
15 1-75 y 1-35, respectivamente. Esta descripción se incorpora
aquí expresamente por referencia a sus enseñanzas sobre los
agentes acilantes de ácido monocarboxílico, su preparación
y uso. En la patente estadounidense 3.697.428 se describen
20 los agentes acilantes de ácido policarboxílico en las colum-
nas 2-4, líneas 21-72, 1-75 y 1-48, respectivamente. Esta
descripción también se incorpora expresamente aquí por refe-
rencia a las enseñanzas sobre la preparación y uso de los
agentes acilantes de ácido policarboxílico. Típicamente, es-
25 tos agentes acilantes de ácido monocarboxílico y policarbo-
xílico se forman convenientemente a partir de polímeros ole-
fínicos halogenados que se hacen reaccionar con ácidos, an-
hídridos, ésteres y similares α, β -insaturados.

 Los agentes acilantes de ácido carboxílico preferidos
30 son los agentes acilantes monocarboxílicos y dicarboxílicos
correspondientes a compuestos tales como ácidos acrílicos

1 sustituidos con un hidrocarburo y anhídridos o ácidos succí-
nicos sustituidos con un hidrocarburo.

5 Los compuestos nitrogenados útiles para la preparación
de los dispersantes de la Clase (A) son las monoaminas y po-
liaminas primarias o secundarias, caracterizadas por un ra-
dical de la siguiente configuración:

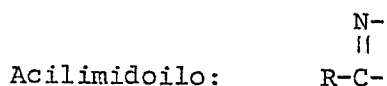


10 Las dos valencias restantes del átomo de nitrógeno
del radical >N-H está satisfechas preferiblemente por hidró-
geno, amino, amino sustituido o un radical orgánico unido
a dicho átomo de nitrógeno a través de un enlace directo
carbono-nitrógeno. Entre estas aminas se encuentran el amo-
niaco, monoaminas y poliaminas alifáticas, hidrazinas, ami-
nas aromáticas, aminas heterocíclicas, aminas carboxílicas,
15 arilenaminas, alquilenaminas, N-hidroxi alquilaminas y simi-
lares. Habitualmente se utilizarán alquilenpoliaminas con-
teniendo 2 o 3 átomos de carbono en los radicales alquileo
y de 2 a 10 átomos de nitrógeno amínico, con 1 o 2 átomos
de hidrógeno por nitrógeno amínico. Se prefieren las etilen-
20 poliaminas, como dietilentriamina, tetraetilenpoliamina, y
mezclas de las mismas, incluídas las mezclas comerciales
que contienen piperazina, aminoetoxipiperazinas, etc.

25 Otros ejemplos de estas aminas se encuentran en la pa-
tente estadounidense 3.879.308, columnas 10 y 11, líneas 11-
68 y 1-53. Esta descripción de aminas típicamente útiles es
expresamente incorporada aquí por referencia. Otros tipos
de aminas, incluyendo ejemplos específicos, están descritos
naturalmente en las patentes antes citadas relativas a los
dispersantes de base nitrogenada acilada de alto peso mole-
30 cular.

1 La reacción entre los compuestos nitrogenados (v.g.
aminas) y el agente acilante carboxílico da lugar a la unión
directa de un átomo de nitrógeno a un radical polar derivado
del grupo acilante. El ligando formado entre el átomo de ni-
5 trógeno y el radical polar puede caracterizarse como una ami-
da, imida, amidina, sal o mezclas de estos radicales. Las
proporciones relativas exactas de estos radicales en un pro-
ducto particular pueden no ser exactamente conocidas ya que
dependen en alto grado del agente acilante, del compuesto
10 nitrogenado y de las condiciones en las cuales se lleva a
cabo la reacción. Por ejemplo, una reacción que implica un
ácido o un anhídrido con aminas a temperaturas inferiores a
unos 50°C dará lugar predominantemente a un ligando salino.
Sin embargo, las reacciones a temperaturas relativamente más
15 altas, v.g. superiores a 80°C y hasta unos 250°C o más
altas, dan lugar predominantemente a imidas, amidas, amidi-
nas o mezclas de las mismas.

 En general, sin embargo, los dispersantes de la Clase
(A) pueden caracterizarse porque contienen por lo menos un
20 grupo acilo, aciloxi o acilimidoilo conteniendo como mínimo
alrededor de 50 átomos de carbono, que está ligado directa-
mente a un átomo de nitrógeno. Las estructuras de estos gru-
pos, definidas por la International Union of Pure & Applied
Chemistry, son las siguientes: (R representa un grupo de base
25 hidrocarburada monovalente o un grupo similar):



30

1 Los dispersantes de base nitrogenada acilada de alto
peso molecular de la Clase (A) también pueden contener otros
grupos polares. Por ejemplo, el agente acilante carboxílico
puede hacerse reaccionar con un alcohol polihídrico y des-
5 pués con una amina. Este dispersante de base nitrogenada
acilada de alto peso molecular está descrito en la patente
estadounidense 3.836.470. Alternativamente, por ejemplo,
puede hacerse reaccionar un agente acilante policarboxílico
con una alquilenpoliamina y el producto de reacción resul-
10 tante ponerse en contacto con ciertos alcoholes polihídricos.
Estos dispersantes de base nitrogenada acilada están descri-
tos en la patente estadounidense 3.632.511. Estas dos últimas
patentes son expresamente incorporadas aquí por referencia
a su descripción de la preparación y uso de estos dispersan-
15 tes.

 Para una mejor comprensión de los dispersantes de base
nitrogenada acilada de alto peso molecular, en la Tabla I
se encuentran varios ejemplos específicos de dichos disper-
santes.

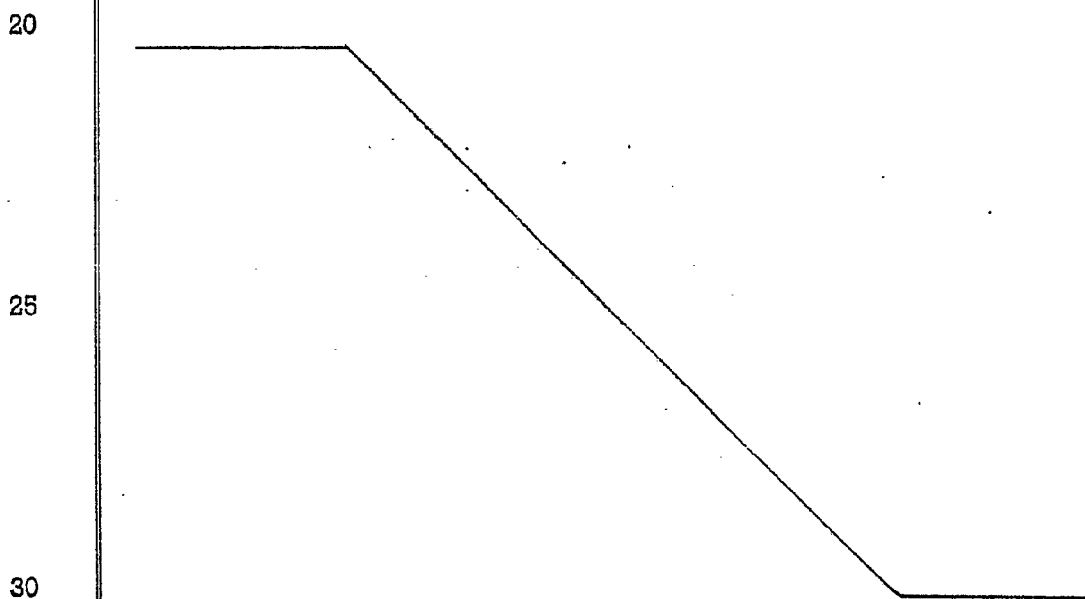


TABLA I

Ej.	Agente acilante carbónico (I)	Compuesto nitrogenado (v.g. amina) (II)	Relación de equivalentes I:II	Temperatura de reacción, °C
1	Anhidrido poli-isobuteno (PM* ~ 900), preparado a partir de poli-isobuteno clorado	Mezcla de polietilenaminas conteniendo 3-7 grupos amino por molécula	0,48	150
2	Como en el Ejemplo 1	Pentaetilenhexamina comercial	0,41	150
3	Como en el Ejemplo 1 pero el peso molecular* del poli-isobuteno es alrededor de 1050	Pentaetilenhexamina comercial	0,61	150
4	Como en el Ejemplo 1 pero el peso molecular* del poli-isobuteno es alrededor de 850	Dietilentriamina	1,0	150
5	Como en el Ejemplo 4	Etilendiamina	1,0	150
6	Como en el Ejemplo 4	Di-(1,2-propil)etriamina	1,0	180-190
7	Como en el Ejemplo 4	N-(2-hidroxi)etil)trimetilendiamina	1,06	150-155
8	Como en el Ejemplo 1	20 partes (en peso) de la mezcla de aminas del Ejemplo 1 y 80 partes de trietilentetramina	0,91	15
9	Como en el Ejemplo 1	Como en el Ejemplo 1	1,33	150
10	Como en el Ejemplo 1 pero el peso molecular* del poli-isobuteno es alrededor de 1100	Pentaeritritol, seguido de polietilendiamina del Ejemplo 1 (relación de equivalentes de alcohol a amina 7,7:1)	0,44	150-210

* Pesos moleculares promedios en número determinados por osmometría en fase de vapor.

TABLA I

1	Ej. <u>Agente acilante carbó-</u> <u>xílico (I)</u>	<u>Compuesto nitrogenado</u> <u>(v.g. amina) (II)</u>
5	1 Anhídrido poli-isobute- nil (PM* ~ 900), prepara- do a partir de poli-iso- buteno clorado	Mezcla de polietilenaminas contenien- do 3-7 grupos amino por molécula
	2 Como en el Ejemplo 1	Pentaetilenhexamina comercial
10	3 Como en el Ejemplo 1 pe- ro el peso molecular* del poli-isobuteno es alrededor de 1050	Pentaetilenhexamina comercial
	4 Como en el Ejemplo 1 pe- ro el peso molecular* del poli-isobuteno es alrededor de 850	Dietilentriamina
	5 Como en el Ejemplo 4	Etilendiamina
15	6 Como en el Ejemplo 4	Di-(1,2-propilen)triamina
	7 Como en el Ejemplo 4	N-(2-hidroxietil)trimetilendiamina
	8 Como en el Ejemplo 1	20 partes (en peso) de la mezcla de aminas del Ejemplo 1 y 80 partes de trietilentetramina
	9 Como en el Ejemplo 1	Como en el Ejemplo 1
20	10 Como en el Ejemplo 1 pero el peso molecular* del poli-isobuteno es alrededor de 1100	Pentaeritritol, seguido de polietilen amina del Ejemplo 1 (relación de equiv lentes de alcohol a. amina 7,7:1)

* Pesos moleculares promedios en número determinados por osmometría e

25

30

TABLA I

	<u>Relación de equi-</u> <u>valentes I:II</u>	<u>Temperatura de reac-</u> <u>ción, °C</u>
inas conteniend or molécula	0,48	150
ercial	0,41	150
ercial	0,61	150
	1,0	150
	1,0	150
ina	1,0	180-190
etilendiamina	1,06	150-155
la mezcla de 80 partes de	0,91	15
	1,33	150
do de polietilen- relación de equiva ina 7,7:1)	0,44	150-210

por osmometría en fase de vapor.

1

(B) Dispersantes de base éster de alto peso molecular.

5

Los dispersantes de base éster de alto peso molecular se caracterizan en general por contener como mínimo un grupo de base hidrocarburada que contiene por lo menos alrededor de 30 átomos de carbono alifáticos y además se caracteriza por contener por lo menos un grupo éster. Por comodidad de descripción, estos dispersantes de base éster de alto peso molecular de la Clase (B) están esencialmente exentos de grupos formados por reacción de un nitrógeno amínico con un agente acilante, ya que estos dispersantes están incluidos en la Clase (A) anterior.

10

Los dispersantes de la Clase (B) son conocidos en la técnica. Son ejemplos de estos dispersantes los descritos en las siguientes patentes estadounidenses:

15

3.381.022	3.697.428
3.522.179	3.833.624
3.542.678	3.838.052
3.542.680	3.879.308
3.576.743	

20

Estas patentes se incorporan aquí expresamente por referencia a sus enseñanzas sobre el uso y la preparación de dispersantes de base éster de alto peso molecular.

25

Los dispersantes de la Clase (B) son normalmente mezclas complejas de materiales que contienen grupos éster, cuya composición y/o estructura exactas con frecuencia no son fácilmente identificables. Por consiguiente, estos dispersantes de la Clase (B) son frecuentemente descritos en función de su método de preparación.

30

Los dispersantes de la Clase (B) se preparan generalmente por reacción de un agente acilante carboxílico como los

1 descritos en la Clase (A) con un compuesto orgánico monohi-
droxilado o polihidroxilado. Además, dentro de los disper-
santes de la Clase (B) se encuentran los materiales prepara-
dos por reacción de un agente acilante carboxílico con un
5 compuesto monohidroxilado o polihidroxilado que después se
hace reaccionar de nuevo con un agente acilante carboxílico.
Los compuestos orgánicos monohidroxilados y polihidroxi-
dos típicamente útiles son de estructura bastante diversa.

10 Los compuestos hidroxilados pueden ser alcoholes mono-
hídricos y polihídricos alifáticos y compuestos hidroxilados
aromáticos como fenoles y naftoles. Entre los alcoholes mono-
hídricos se encuentran el metanol, etanol, isooctanol, dode-
canol, ciclohexanol, eicosanol, alcohol neopentílico, alcohol
isobutílico y similares. Los alcoholes polihídricos contienen
15 normalmente alrededor de 2 a 10 radicales hidroxilo. Estos alco-
holes polihídricos son ilustrados, por ejemplo, por etilen-
glicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol,
dipropilenglicol y otros alquilenglicoles en los que el radi-
cal alquileo contiene alrededor de 2 a 8 átomos de carbono.
20 Otros alcoholes polihídricos útiles son glicerol, monooleato
de glicerol, monoestearato de glicerol, éter monometílico de
glicerol, pentaeritritol, ácido 9,10-dihidroxiesteárico, sor-
bitol, manitol, 1,2-ciclohexanodiol y similares. Los hidratos
de carbono con grupos hidroxilo libres como azúcares, almid-
25 nes y celulosas, también son útiles en la preparación de dis-
persantes de base éster de alto peso molecular de la Clase
(B). Estos hidratos de carbono pueden ser ilustrados por la
glucosa, fructosa, sacarosa, manosa y galactosa.

30 Los compuestos monohidroxilados y polihidroxilados aro-
máticos típicamente útiles son aquellos donde el núcleo aromá-

1 tico del compuesto es un anillo bencénico o un anillo hidro-
carburado condensado aromático tal como naftaleno. Los fe-
noles y naftoles monohidroxilados y polihidroxilados son
5 compuestos aromáticos hidroxilados especialmente útiles. Son
ilustrativos de estos compuestos aromáticos monohidroxilados
y polihidroxilados los descritos en la patente estadouniden-
se 3.542.680 que se incorpora aquí expresamente por referen-
cia a su descripción de los dispersantes de base éster de
10 alto peso molecular, utilizando compuestos aromáticos monohi-
droxilados y polihidroxilados.

Los compuestos orgánicos hidroxilados preferidos son
los alcoholes alifáticos polihídricos que contienen hasta
10 átomos de carbono. Dentro de esta clase, otra clase espe-
cialmente preferida de alcoholes polihídricos son los alcan-
15 les polihídricos de 3 a 10 y todavía mejor de 3 a 6 átomos
de carbono, conteniendo como mínimo tres grupos hidroxilo.
Estos alcoholes son ilustrados por glicerol, β -hidroxime-
til-2-metil-1,3-propanodiol (es decir, TME), 2-hidroximetil-
2-etil-1,3-propanodiol (es decir, TMP), 1,2,4-butanotriol,
20 1,2,6-hexanotriol, 1,2,3-pentanotriol y similares. Para una
mejor comprensión de estos dispersantes de base éster de
alto peso molecular, en la Tabla II se encuentran ejemplos
específicos de los mismos.

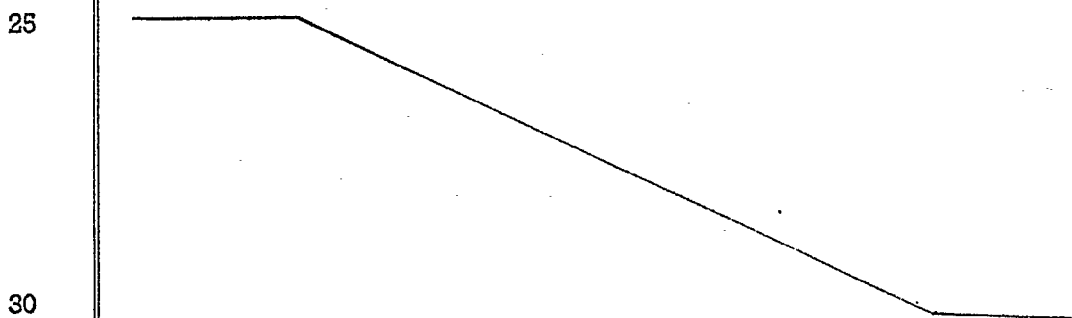


TABLA II

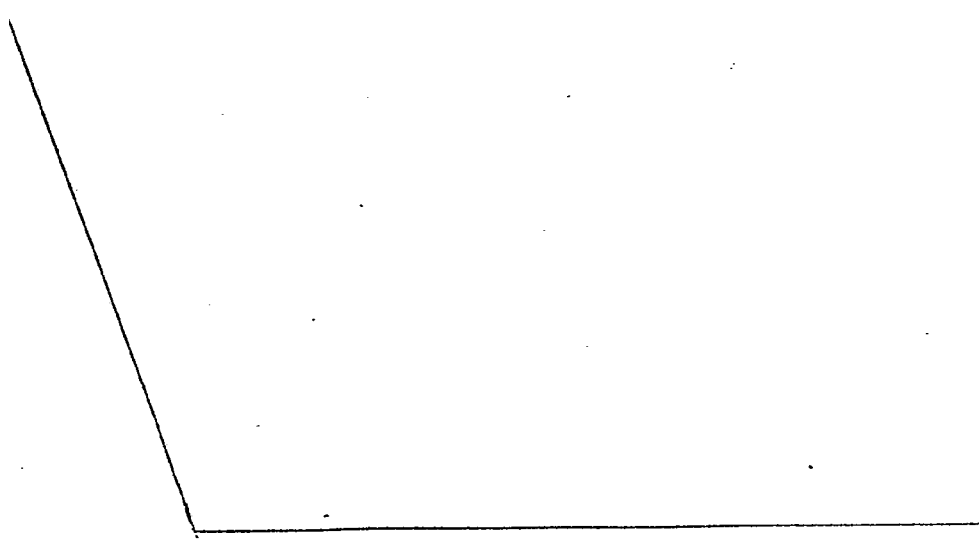
Ej.	Agente acilante carboxílico	Compuesto hidroxilado orgánico	Relación ponderal de agente acilante a compuesto hidroxilado orgánico	Temperatura de reacción, °C
11	Acido poli-isobutilen (PM* ~ 1000) acrílico preparado a partir de poli-isobutileno clorado y ácido acrílico	Sorbitol	81:5	115-205
12	Anhídrido poli-isobutilen (PM* ~ 1100-1130) succínico, preparado a partir de poli-isobutileno clorado y anhídrido maleico	2-Hidroximetil-2-etil-1,3-propanodiol (TMP) y pentaeritritol en una relación ponderal de 1:1	397:96	170-220
13	Anhídrido poli-isobutilen (PM* ~ 1025) succínico, preparado a partir de poli-isobutileno clorado y anhídrido maleico	Fenol	514:141	153
14	Anhídrido poli-isobutilen (PM* ~ 1000) succínico, preparado a partir de poli-isobutileno clorado y anhídrido maleico	9,10-Hidroxiestearato de butilo	525:422	110-200

* Peso molecular promedio en número determinado por osmometría en fase de vapor.

LA II

<u>solvente orgánico</u>	<u>Relación ponderal de agente acilante a compuesto hidroxilado orgánico</u>	<u>Temperatura de reacción, °C</u>
	81:5	115-205
etil-1,3-propano eritritol en una de 1:1	397:96	170-220
	514:141	153
arato de butilo	525:422	110-200

ometría en fase de vapor.



1 (C) Dispersantes de base Mannich de alto peso mole-
cular.

5 Los dispersantes de la Clase (C) pueden caracteri-
zarse como productos de reacción de alquilfenoles, donde el
grupo alquilo contiene como mínimo alrededor de 30 átomos de
carbono, con aldehidos alifáticos inferiores (especialmente
formaldehido) y aminas alifáticas inferiores (especialmente
polialquilenpoliaminas). Estos dispersantes son muy conocidos
y están descritos en las siguientes patentes estadounidenses:

10	3.169.516	3.725.277
	3.413.347	3.736.357
	3.448.047	3.772.359
	3.591.598	3.798.165
15	3.649.229	3.872.019.

Estas patentes se incorporan aquí expresamente por
referencia a sus enseñanzas sobre la preparación y uso de los
dispersantes de base Mannich.

20 Los dispersantes de base Mannich de alto peso molecu-
lar son con frecuencia mezclas complejas cuya composición
exacta no es fácilmente identificable. Por consiguiente, con
frecuencia estos materiales se describen en función de su mé-
todo de preparación. Así, por ejemplo, se hace reaccionar un
compuesto hidroxiaromático con un compuesto carbonílico y un
25 compuesto que contiene como mínimo un grupo amino primario o
secundario para formar dispersantes dentro de la Clase (C).

30 Los alquil-fenoles de alto peso molecular representa-
tivos son los polipropilenfenoles, polibutilenfenoles, poli-
amilenfenoles y fenoles sustituidos de manera similar. En lu-
gar del fenol, pueden emplearse compuestos alquílicos de alto

1 peso molecular de los resorcinoles, hidroquinonas, catecoles, cresoles, xilenoles y similares.

5 Los aldehidos típicos son los aldehidos alifáticos, como formaldehido, acetaldehido y β -hidroxibutiraldehido; aldehidos aromáticos como benzaldehido; aldehidos heterocíclicos como furfural; etc. Sin embargo, los aldehidos preferidos son los aldehidos alifáticos, siendo especialmente preferido el formaldehido.

10 Entre las aminas útiles se encuentran las que contienen un grupo amino caracterizado por la presencia de un átomo de hidrógeno activo como mínimo. Son aminas típicas las alquilpoliaminas como etilendiamina y propilendiamina; polialquilpoliaminas como dietilentriamina y trietilentetraminas; hidroxiaminas como hidroxi-alquilenaminas y polialquilenpoliaminas y las aminas aromáticas como o-, m- y p-fenilaminas. Las aminas heterocíclicas adecuadas son las caracterizadas por la unión de un átomo de hidrógeno al átomo de nitrógeno en un grupo heterocíclico. Son representativas de estas aminas la morfolina, tiomorfolina, imidazolina y piperidina.

20 Se encuentran ejemplos específicos típicos de los dispersantes de la Clase (C) en las patentes antes citadas que describen los dispersantes de base Mannich.

(D) Dispersantes a base de hidrocarbilamina.

25 Los dispersantes de la Clase (D) pueden caracterizarse en general como materiales de alto peso molecular que contienen como mínimo un radical amino unido a un grupo hidrocarbilo de unos 30 átomos de carbono como mínimo. También están incluidas en la Clase (D) las sales de ácidos minerales de estas aminas como, por ejemplo, los dispersantes descritos en la patente estadounidense 3.573.010. Estos dispersantes son muy

30

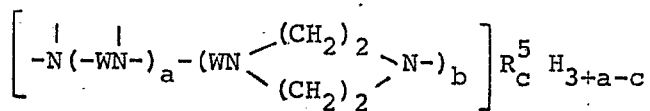
1 conocidos en la técnica. Las siguientes patentes estadounidenses son representativas de la preparación y uso de estos dispersantes y se incorporan aquí por referencia:

	3.275.554	3.671.511
5	3.373.112	3.755.433
	3.438.757	3.822.209
	3.454.555	3.869.514
	3.565.804	3.873.460
	3.573.010	

10 Los dispersantes de la Clase (D) pueden prepararse fácilmente combinando un haluro alifático o alicíclico con la amina deseada, en proporciones molares apropiadas. El haluro puede derivar de un hidrocarburo por halogenación y el hidrocarburo deriva habitualmente de la polimerización por

15 radicales libres o iónica de olefinas que contienen alrededor de 2 a 6 átomos de carbono. Las olefinas típicas que encuentran aplicación aquí son el propileno, isobutileno, 1-penteno y 4-metil-1-penteno. Las olefinas habitualmente preferidas son el propileno y el isobutileno.

20 Los dispersantes hidrocarbamilamínicos típicos responden en su mayor parte a la fórmula:



25 donde W es alquileo de 2 a 6 átomos de carbono; a es un número entero de 0 a 10; b es un número entero de 0 a 1; a + 2b es un número entero de 1 a 10; c es un número entero o un número fraccionario (cuando se promedia para toda la composición) comprendido entre 1 y 5 y R⁵ es un grupo hidrocarbilo de unos 30

30 átomos de carbono alifático como mínimo y preferiblemente de

1 60 a 200. Por lo tanto, estas hidrocarbamilaminas de alto peso molecular incluyen las monoaminas y poliaminas sustituidas por lo menos con un grupo hidrocarbilo de alto peso molecular. Las aminas de la Clase (D) también pueden ser hidroxiaminas.

5 (E) Productos post-tratados de las Clases (A), (B), (C) y (D).

Los dispersantes de las Clases (A)-(D) pueden ser tratados posteriormente con reactivos como urea, tiourea, disulfuro de carbono, aldehidos, cetonas, anhídridos, nitrilos, 10 epóxidos, compuestos de boro, sales metálicas, compuestos de fósforo y similares, para formar dispersantes solubles o establemente dispersables en aceite. Son materiales ilustrativos de este tipo los descritos en las siguientes patentes estado-

15 unidenses:

3.036.003	3.281.428	3.502.677	3.639.242
3.087.936	3.282.955	3.513.093	3.649.229
3.200.107	3.367.943	3.533.945	3.697.574
3.216.936	3.403.102	3.539.633	3.702.757
3.254.025	3.455.831	3.579.450	3.703.536
20 3.256.185	3.455.832	3.591.598	3.704.308
3.278.550	3.493.520	3.600.372	3.912.641

Estas patentes se incorporan aquí por referencia a sus enseñanzas sobre la preparación y uso de los dispersantes post-tratados de las Clases (A)-(D).

25 (F) Dispersantes interpoliméricos conteniendo grupos polares colgantes repetidos de hasta unos 24 átomos de carbono.

Estos dispersantes de la Clase (F) pueden caracterizarse como materiales que normalmente pueden servir para mejorar el índice de viscosidad de las composiciones lubrican-

30

1 tes y también funcionan como dispersantes. Los grupos polares
colgantes repetidos son normalmente grupos solubilizantes en
aceite (es decir, funcionan aumentando la solubilidad del
dispersante interpolimérico en aceite).

5 Los dispersantes interpoliméricos se utilizan general-
mente en combinación con cualquiera de los dispersantes
de las Clases (A)-(E) anteriores, pero pueden ser utilizados
solos en las composiciones lubricantes sin otros dispersan-
tes. Los dispersantes interpoliméricos se distinguen de los
10 dispersantes de las Clases (A)-(E) por el carácter repetido
de los grupos polares colgantes. Asimismo, los dispersantes
interpoliméricos normalmente no contienen cadenas carbonadas
alifáticas de más de unos 20 átomos de carbono. Muchos ejem-
plos de estos materiales son conocidos en la técnica. Algu-
nos de estos ejemplos se encuentran en las siguientes paten-
tes estadounidenses:

3.329.658	3.666.730
3.449.250	3.687.849
3.519.565	3.702.300
	3.933.761

20 que se incorporan aquí por referencia a sus enseñanzas sobre
la preparación y uso de los dispersantes interpoliméricos
con grupos polares colgantes repetidos de hasta unos 24 áto-
mos de carbono. Un tipo preferido de dispersante interpolimé-
rico es el tipo de dispersante descrito en la patente estado-
25 unidense 3.702.300 (supra) que es un éster alquílico hidroge-
nado mixto de un copolímero de estireno-anhídrido maleico con
radicales ésteres mixtos de 1 a 24 átomos de carbono.

30 (G) Mezclas de dispersantes de las Clases (A)-(F).

También pueden emplearse mezclas de uno o más disper-

1 santes de los comprendidos dentro de cualquiera de las Cla-
ses (A) a (F), especial y preferiblemente combinaciones de
dispersantes post-tratados con boro con otros dispersantes.

5 En un aspecto preferido de esta invención, las com-
posiciones lubricantes contienen un hidroxí-tioéter en combi-
nación con un dispersante que contiene boro. Estos últimos
han sido descritos en la técnica anterior como útiles en las
composiciones lubricantes. Son típicos de estos dispersantes
que contienen boro los descritos en las siguientes patentes
10 estadounidenses:

	<u>Patentes estadounidenses</u>	<u>Tipo de dispersante</u>
	3.000.916	De base nitrogenada acilada, boratada
	3.087.936	De base nitrogenada acilada, boratada
15	3.254.025	De base nitrogenada acilada, boratada
	3.281.428	De base nitrogenada acilada, boratada
	3.282.955	De base nitrogenada acilada, boratada
	3.306.908	De base nitrogenada acilada, boratada
	3.344.069	De base nitrogenada acilada, boratada
20	3.449.362	De base nitrogenada acilada, boratada
	3.666.662	De base nitrogenada acilada, boratada
	3.533.945	De base éster, boratada
	3.442.808	De base Mannich, boratada
	3.539.633	De base Mannich, boratada
25	3.697.574	De base Mannich, boratada
	3.703.536	De base Mannich, boratada
	3.704.308	De base Mannich, boratada
	3.751.365	De base Mannich, boratada
	3.658.836	De base hidrocarbílaminica, boratada.

30 Estas patentes se incorporan aquí por referencia a

1 su descripción relativa a la preparación y uso de dispersan-
tes post-tratados con boro.

5 Entre los dispersantes que contienen boro son espe-
cialmente preferidos los dispersantes de base nitrogenada
acilada, post-tratados con boro, descritos en las patentes
estadounidenses 3.087.936 y 3.254.025, que se incorporan
aquí por referencia por su notable descripción de la prepara-
ción y uso de estos dispersantes. Estos dispersantes son
10 composiciones que contienen nitrógeno y boro, obtenidas por
tratamiento de un dispersante de base nitrogenada acilada
(véase la descripción de la Clase (A) anteriormente), carac-
terizado por la presencia dentro de su estructura de (a) un
radical succínico con un sustituyente de base hidrocarbura-
da, seleccionado entre el grupo formado por radicales succi-
15 noílo, succinimidoílo y succinoiloxi, donde el sustituyente
de base hidrocarburada contiene como mínimo alrededor de 50
átomos de carbono alifáticos y (b) un grupo nitrogenado ca-
racterizado por un átomo de nitrógeno unido directamente al
radical succínico, con un compuesto de boro seleccionado en-
20 tre el grupo formado por óxido de boro, haluro de boro, áci-
dos del boro y ésteres de los ácidos del boro, en cantidad su-
ficiente para proporcionar desde alrededor de 0,1 átomos de
boro por cada mol del dispersante de base nitrogenada acila-
da hasta unos 10 átomos de boro por cada átomo de nitrógeno
25 del dispersante de base nitrogenada acilada.

Los dispersantes conteniendo boro especialmente pre-
feridos se preparan formando un intermediario de base nitro-
genada acilada por reacción, a una temperatura comprendida
entre unos 80 y unos 250°C, de un agente acilante de ácido
30 succínico sustituido con un polímero olefínico esencialmente

1 alifático, conteniendo como mínimo alrededor de 50 átomos
de carbono alifáticos en el sustituyente polimérico, con por
lo menos alrededor de la mitad de un equivalente amínico por
5 cada equivalente del compuesto acilante utilizado, seleccio-
nado entre el grupo formado por alquilenaminas e hidroxialqui-
lenaminas y reacción, a una temperatura comprendida entre
unos 50° y unos 250°C, del intermediario nitrogenado acilado
de alto peso molecular con un compuesto de boro seleccionado
entre el grupo formado por óxido de boro, haluro de boro,
10 ácidos del boro y ésteres de los ácidos del boro, en propor-
ción suficiente para dar un contenido en boro como el indica-
do anteriormente. Entre esta subclase de dispersantes conte-
niendo boro, son especialmente preferidos aquéllos donde los
sustituyentes hidrocarbonados de (a) son un poli-isobuteno
15 con un peso molecular promedio en peso de 700 a 5000 aproxi-
madamente, determinado por osmometría en fase de vapor.

La combinación de dispersantes conteniendo boro con
los hidroxitióteres preferidos antes descritos es especial-
mente adecuada para la lubricación de sistemas de transmisión
20 automática. El medio lubricante de muchos de estos sistemas
es tal que la composición lubricante entra en contacto con
superficies que contienen materiales susceptibles a la corro-
sión, tales como aleaciones de plata/cobre, bronce, aleacio-
nes de cobre/plomo y similares.

25 Más especialmente, un problema reciente en ciertos
sistemas de transmisión automática son los efectos perjudicia-
les de ciertas composiciones lubricantes convencionales de
transmisión automática sobre el soldador de plata/cobre utili-
zado para soldar los tubos de refrigerante. La corrosión del
30 soldador de plata/cobre puede constituir un problema especial

1 mente grave cuando se utilizan ciertas composiciones conven-
cionales pero puede reducirse al mínimo empleando la combi-
nación preferida de dispersante conteniendo boro y los hi-
droxi-tioésteres aquí descritos. Así, en sus aspectos especial-
5 mente preferidos, esta invención se dirige a la mejora de los
líquidos de transmisión automática, especialmente los que
normalmente entran en contacto con superficies de lubrica-
ción susceptibles a la corrosión, tales como las aleaciones
que contienen plata/cobre.

10 Aunque, como puede verse, las composiciones lubrican-
tes preferidas de esta invención son especialmente adecuadas
para muchos modernos sistemas de transmisión automática cu-
yas superficies contienen materiales susceptibles a la corro-
sión, las composiciones lubricantes en sus aspectos más
15 amplios también son beneficiosas para otros diversos tipos
de sistemas lubricantes. Además, las composiciones lubrican-
tes pueden basarse en diversos aceites de viscosidad lubrican-
te, incluidos los aceites naturales y sintéticos y sus mezclas.

20 Entre los aceites naturales se encuentran los aceites
animales y vegetales (v.g. aceite de castor y aceite de mante-
ca) así como los aceites líquidos de petróleo y los aceites
lubricantes minerales tratados con disolventes o tratados con
ácidos de los tipos parafínico, nafténico o parafínico-nafté-
nico mixto. También son útiles aceites de base los aceites
25 de viscosidad lubricante derivados de la hulla o de la piza-
rra. Entre los aceites lubricantes sintéticos se encuentran
los aceites hidrocarbureados y los aceites halohidrocarbureados
tales como olefinas polimerizadas e interpolimerizadas (v.g.
30 polibutilenos, polipropilenos, copolímeros de propileno-isobu-
tileno, polibutilenos clorados, poli(1-hexenos), poli(1-octe-

1 nos), poli(1-decenos), etc y mezclas de los mismos); alquil-
bencenos (v.g. dodecilbencenos, tetradecilbencenos, dinonil-
bencenos, di(2-etilhexil)bencenos, etc); polifenilos (v.g.
5 bifenilos, terfenilos, polifenilos alquilados, etc); difenil-
éteres alquilados y difenil-sulfuros alquilados y los deriva-
dos, análogos y homólogos de los mismos y similares.

Los polímeros e interpolímeros de óxido de alquileo
y sus derivados, donde los grupos hidroxilo terminales han
sido modificados por esterificación, eterificación, etc,
10 constituyen otra clase de aceites lubricantes sintéticos co-
nocidos. Están ilustrados por los aceites preparados median-
te polimerización de óxido de etileno u óxido de propileno,
los éteres alquílicos y arílicos de estos polímeros de poli-
oxialquileo (v.g. éter metílico de poli-isopropilenglicol
15 con un peso molecular promedio de 400, éter difenílico de
polietilenglicol con un peso molecular de 500 aproximadamen-
te, éter dietílico de polipropilenglicol con un peso molecu-
lar de 300-500 aproximadamente, etc), o ésteres monocarboxí-
licos y policarboxílicos de los mismos, por ejemplo los és-
20 teres de ácido acético, los ésteres mixtos de ácidos grasos
 C_3-C_8 o el diéster del oxo-ácido C_{13} del tetraetilenglicol.

Otra clase adecuada de aceites lubricantes sintéticos
son los ésteres de ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos
25 (v.g. ácido isoestárico, ácido neodecanoico, ácido 2-octil-
dodecanoico, ácido ftálico, ácido succínico, ácidos alquilsuc-
cínicos y ácidos alquenilsuccínicos, ácido maleico, ácido
azelaico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido fumárico, áci-
do adípico, dímero de ácido linoleico, ácido malónico, ácidos
30 alquilmalónicos, ácidos alquenilmalónicos, etc) con diversos
alcoholes (v.g. alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol

1 dodecílico, alcohol 2-etilhexílico, etilenglicol, monoéter de
dietilenglicol, propilenglicol, etc). Son ejemplos específi-
cos de estos ésteres el adipato de dibutilo, sebacato de di-
5 (2-etilhexilo), fumarato de di-n-hexilo, sebacato de diocti-
lo, azelato de di-isooctilo, azelato de di-isodecilo, ftala-
to de dioctilo, ftalato de didecilo, sebacato de dieicosilo,
el diéster 2-etilhexílico del dímero de ácido linoleico, el
éster complejo formado por reacción de un mol de ácido sebá-
10 cico con 2 moles de tetraetilenglicol y 2 moles de ácido 2-
etilhexanoico y similares.

Entre los ésteres útiles como aceites sintéticos tam-
bién se encuentran los preparados a partir de ácidos monocar-
boxílicos C₅ a C₁₂ y polioles y poliol-éteres como neopentil-
glicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol,
15 tripentaeritritol, etc.

Los aceites a base de silicio como los aceites de po-
lialquil-, poliaril-, polialcoxi- o poliariloxi-siloxano y
los aceites de silicato constituyen otra clase útil de lubri-
cantes sintéticos (v.g. silicato de tetraetilo, silicato de
20 tetraisopropilo, silicato de tetra(2-etilhexilo), silicato de
tetra(4-metil-2-etilhexilo), silicato de tetra(p-t-butilfeni-
lo), hexil-(4-metil-2-pentoxi)disiloxano, poli(metil)siloxanos,
poli(metilfenil)siloxanos, etc). Otros aceites lubricantes
sintéticos son los ésteres líquidos de los ácidos del fósforo
25 (v.g. fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, éster die-
tílico de ácido decilfosfónico, etc), tetrahidrofuranos polimé-
ricos y similares.

En las composiciones lubricantes de esta invención
pueden utilizarse aceites no refinados, refinados y rerrefi-
30 nados (y mezclas de cada uno de ellos con los otros) del tipo

1 antes descrito. Los aceites no refinados son los obtenidos
directamente a partir de una fuente natural o sintética sin
ningún nuevo tratamiento de purificación. Por ejemplo, un
5 aceite de pizarra obtenido directamente de las operaciones
de retorta, un aceite de petróleo obtenido directamente de
la destilación o un aceite éster obtenido directamente en
un proceso de esterificación y utilizado sin posterior tra-
tamiento pueden ser un aceite no refinado. Los aceites re-
10 finados son similares a los no refinados a excepción de que
han sido tratados posteriormente mediante una o más operacio-
nes de purificación para mejorar una o más de sus propieda-
des. Muchas de estas técnicas de purificación son conocidas
por los expertos en este campo, tales como extracción con di-
15 solvente, extracción con ácidos o bases, filtración, percola-
ción, etc. Los aceites rerrefinados se obtienen por procedi-
mientos similares a los utilizados para obtener aceites re-
finados, aplicados a los aceites refinados que ya han sido
utilizados en servicio. Estos aceites rerrefinados también
20 se conocen como aceites regenerados o reprocesados y con
frecuencia son adicionalmente procesados por técnicas diri-
gidas a separar los aditivos consumidos y los productos de
descomposición del aceite.

25 Las composiciones lubricantes de esta invención pue-
den ser utilizadas en combinación con otros aditivos lubrican-
tes conocidos en la técnica anterior. Un breve examen de los
aditivos convencionales para las composiciones lubricantes
se encuentra en las publicaciones Lubricant Additives, por
C.V. Smalheer y R. Kennedy Smith, publicada por la Lezius-
30 Hiles Company, Cleveland, Ohio, (1967) y Lubricant Additives,
por M.W. Raney, publicada por Noyes Data Corporation, Parkrid

1 ge, New Jersey (1973). Estas publicaciones se incorporan
aquí por referencia para establecer el estado de la técnica
en relación con la identificación de los tipos generales y
específicos de otros aditivos que pueden ser utilizados en
5 combinación con los aditivos de esta invención.

En general, estos aditivos adicionales comprenden
(además de los dispersantes antes citados) tipos de aditivos
como detergentes que contienen cenizas, mejoradores del índice
de viscosidad, depresores del punto de fluidez, agentes
10 antiespumantes, agentes para presiones extremas, agentes
antidesgaste, agentes inhibidores de la formación de orín,
otros inhibidores de la oxidación e inhibidores de la corrosión.

15 Los detergentes que contienen cenizas son muy conocidos.
Están constituidos por sales alcalinas o alcalino-té-
rreas básicas de ácidos sulfónicos, ácidos carboxílicos o
ácidos orgánicos del fósforo. Las sales más comúnmente uti-
lizadas de estos ácidos son las de sodio, potasio, litio,
calcio, magnesio, estroncio y bario. Las sales de potasio y
20 bario son las más ampliamente utilizadas en comparación con
las otras. Las "sales básicas" son las sales metálicas cono-
cidas en la técnica donde el metal se encuentra en una propor-
ción estequiométricamente superior a la necesaria para neutra-
lizar al ácido. Los ácidos petrosulfónicos sobrebasificados
25 con potasio y bario son ejemplos típicos de estas sales deter-
gentes básicas. Los detergentes que contienen cenizas pueden
sustituir a los dispersantes antes descritos total o parcial-
mente en las composiciones lubricantes.

30 Los agentes de presiones extremas, inhibidores de la
corrosión e inhibidores de la oxidación son ilustrados por los

1 hidrocarburos alifáticos clorados, tales como parafina clo-
rada; sulfuros y polisulfuros orgánicos, como disulfuro de
bencilo, disulfuro de bis(clorobencilo), tetrasulfuro de di-
butilo, aceite de esperma sulfurado, éster metílico de ácido
5 oleico sulfurado, terpeno sulfurado, aductos de Diels-Alder
sulfurados y similares; hidrocarburos fosfosulfurados, tales
como el producto de reacción del sulfuro de fósforo con tre-
mentina u oleato de metilo; ésteres fosfóricos como fosfatos
de dihidrocarburos y trihidrocarburos, v.g. fosfito de dibuti-
10 lo, fosfito de diheptilo, fosfito de dicitclohexilo, fosfito
de dipentilo y fenilo, fosfito de tridecilo, fosfito de di-
estearilo y fosfito de polipropilfenol; tiocarbamatos me-
tálicos, tales como dioctiltiocarbamato de cinc y heptilfenil-
ditiocarbamato de bario y sales de metales del Grupo II de
15 los ácidos fosforoditioicos tales como dicitclohexilfosforo-
ditioato de cinc y las sales de cinc del ácido fosforoditio-
ico.

Los agentes depresores del punto de fluidez son ilus-
trados por los polímeros de etileno, propileno, isobutileno
20 y poli(metacrilato de alquilo). Entre los agentes antiespu-
mantes se encuentran las siliconas, alquil-tioxano polimérico,
poli(metacrilatos de alquilo), terpolímeros de diacetona-
amida y acrilatos o metacrilatos de alquilo y los productos
de condensación de alquilfenol con formaldehído y una amina.
25 Entre los mejoradores del índice de viscosidad se encuentran
los metacrilatos de alquilo polimerizados y copolimerizados
y los ésteres mixtos de interpolímeros de anhídrido estiren-
maleico que han reaccionado con compuestos nitrogenados. Los
mejoradores del índice de viscosidad también pueden servir
30 como dispersantes en las composiciones.

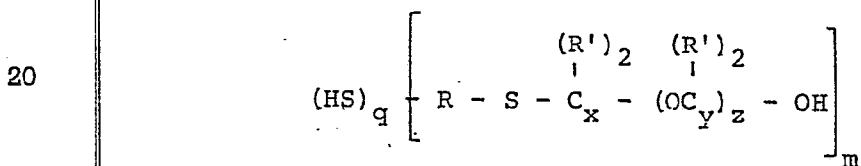
1 Cuando se utilizan aditivos adicionales en las com-
posiciones lubricantes de esta invención, se emplean a las
concentraciones habitualmente empleadas en la técnica. Así,
generalmente se utilizan a una concentración comprendida
5 aproximadamente entre 0,001 % y hasta 25 % del peso total
de la composición, dependiendo naturalmente de la naturaleza
del aditivo y de la naturaleza de la composición lubricante.
Por ejemplo, el depresor del punto de fluidez, el aditivo
para presiones extremas, los agentes mejoradores del índice
10 de viscosidad, los agentes antiespumantes y similares se
emplean normalmente en proporciones de alrededor del 0,001
al 10 % del peso total de la composición, de acuerdo con la
naturaleza y el fin del aditivo particular.

15 Las composiciones lubricantes de esta invención, na-
turalmente, pueden prepararse por diversos métodos conocidos
en la técnica. Un método conveniente consiste en agregar el
hidroxi-tioéter en forma de solución concentrada o disper-
sión esencialmente estable (es decir, un concentrado aditi-
vo) sobre una cantidad suficiente de un lubricante de base
20 para formar la composición de aceite lubricante final desea-
da. Este concentrado aditivo contiene el hidroxi-tioéter en
cantidad apropiada para dar la concentración deseada del hi-
droxi-tioéter en la composición lubricante final cuando se
agrega a una cantidad predeterminada de un lubricante de base.
25 Naturalmente, el concentrado también puede contener cantida-
des apropiadas de aditivos adicionales, tales como los disper-
santes que se desea incorporar a la composición de aceite lu-
bricante final.

30 Generalmente, los concentrados aditivos contendrán
alrededor de 10 a 90 %, habitualmente alrededor de 20 a 60 %

1 (en peso) de la composición concentrada del aditivo hidroxioé-
tioéter, siendo el resto un disolvente o diluyente orgánico
esencialmente inerte, normalmente líquido, y/o cualquier
5 aditivo adicional deseado. Los disolventes y diluyentes ade-
cuados son cualquiera de los aceites naturales o sintéticos
antes descritos, queroseno, xileno, benceno, mezclas de dos
o más de éstos y otros disolventes y diluyentes conocidos
en la técnica. Normalmente, estos vehículos disolventes o
10 diluyentes son solubles en aceite por lo menos en una pró-
porción igual a su concentración en las composiciones lubri-
cantes finales que se preparan a partir de ellos. El disper-
sante constituye habitualmente alrededor del 10 al 80 % del
peso total de la composición concentrada, si está presente.

15 En el aspecto de método de esta invención, se pone
en contacto una superficie lubricante con una cantidad efec-
tiva de una composición lubricante que comprende una propor-
ción mayoritaria de un aceite lubricante y una proporción
minoritaria de por lo menos un aditivo de fórmula:



25 donde R es un grupo de base hidrocarburada que contiene hasta
unos 30 átomos de carbono y tiene una valencia de $m + q$; ca-
da grupo R' está seleccionado independientemente entre hidró-
geno y un grupo de base hidrocarburada de hasta unos 20 áto-
mos de carbono; x e y son independientemente un número ente-
ro de 2 a 5; z es un número entero de 0 a 5; q es un número
entero de 0 a 4 y m es un número entero de 1 a 5, con la con-
30 dición de que $m + q$ es de 1 a 6.

Los aspectos preferidos de R, R', q, x, y, z y m han

1 sido descritos anteriormente.

5 El término superficie lubricante, en el sentido utilizado aquí y en las reivindicaciones del apéndice, se refiere en general a cualquiera de las superficies sólidas comúnmente conocidas que normalmente entran en contacto con las composiciones lubricantes aquí descritas. Se consideran aquí especialmente las superficies lubricantes que contienen una aleación de plata/cobre asociada con la superficie lubricante de manera que normalmente las composiciones lubricantes entran en contacto con ellas. Así, se consideran aquí especialmente las superficies de lubricación de los sistemas de transmisión automática que contienen aleaciones de plata/-cobre.

15 Estas superficies de lubricación pueden comprender otros diversos metales tales como aceros, bronces, latones, aleaciones a base de aluminio, plomo endurecido, así como otras combinaciones de metales. También pueden contener superficies no metálicas tales como plásticos, incluidas la bakelita y el Teflon, nylon, vidrio, cerámica, papel, cauchos y similares.

20 Los métodos de lubricación de esta invención pueden ser utilizados en sistemas lubricantes donde las composiciones lubricantes pueden alcanzar temperaturas relativamente altas, por ejemplo desde alrededor de 80°C hasta unos 220°C o más, en uso. Así, en el aspecto de método de esta invención, los sistemas lubricantes pueden comprender aquellos donde la temperatura de la composición lubricante puede variar hasta u.os 220°C o más durante periodos de tiempo prolongado (v.g. 200 horas o más). Son ejemplos típicos de estos sistemas lubricantes los sistemas de transmisión automática. Natu-

1 ralmente, las composiciones lubricantes pueden experimentar
intermitentemente condiciones de alta y baja temperatura y
estas variaciones de temperatura están consideradas en el
5 aspecto de método de esta invención. Normalmente, estas com-
posiciones lubricantes no están sometidas a temperaturas su-
periores a unos 175°C durante periodos de tiempo prolongados.

La cantidad de composición lubricante requerida para
los métodos de lubricación utilizados aquí es normalmente la
10 cantidad convencionalmente utilizada en los sistemas lubri-
cantes. Estas cantidades convencionales son habitualmente
establecidas por el fabricante del sistema particular en el
que se requiere la lubricación. Así, la cantidad particular
de composición lubricante empleada en el método de esta in-
15 vención no constituye un aspecto crítico de la misma siempre
que la composición lubricante se utilice a los niveles reco-
mendados. Además, pueden consultarse los libros de texto
habituales y/o las especificaciones sobre el lubricante da-
das por el fabricante para determinar las cantidades efec-
20 tivas de composición lubricante empleadas en cualquier sis-
tema de lubricación particular.

Los siguientes ejemplos permiten comprender claramen-
te la invención y están destinados a ilustrar la misma pero
no a limitarla. Salvo indicación claramente en contrario, to-
25 das las "partes" y "porcentajes" se refieren a partes en pe-
so y porcentaje en peso, respectivamente.

EJEMPLO 15

Mientras se permite que la temperatura aumente desde
30 40° hasta 135°C, se prepara una mezcla de reacción por adi-
ción de 580 partes (10 moles) de óxido de propileno a 2020
partes (10 moles) de dodecilmercaptano terciario y 14 partes

1 de una solución acuosa al 50 % de hidróxido sódico. La mezcla
de reacción se calienta a reflujo a 115-120°C durante 3 horas,
se destila a vacío a 120°C y se filtra. El filtrado (2597
partes) es el hidroxio-tioéter deseado que es fundamentalmen-
5 te el producto de monocondensación del mercaptano y óxido
de propileno.

EJEMPLO 16

A 100°C, se prepara una mezcla de reacción por adi-
ción de 1200 partes de óxido de estireno a 2020 partes de
10 dodecilmercaptano terciario y 14 partes de solución acuosa
de hidróxido sódico al 50 %. La mezcla de reacción se des-
tila a vacío a 195°C y se filtra para dar como filtrado el
hidroxio-tioéter deseado que es fundamentalmente el producto
de monocondensación del mercaptano y óxido de estireno.

15

EJEMPLO 17

Una mezcla de 1047 partes de n-dodecilmercaptano y
0,8 partes de sodio metálico se calienta a 120°C. Se añaden
305 partes de óxido de propileno a 120-145°C, durante 2,5
horas. La mezcla de reacción se destila a 120°C a vacío y
20 se filtra para dar como filtrado el hidroxio-tioéter deseado
que es fundamentalmente el producto de monocondensación del
mercaptano y óxido de propileno.

EJEMPLO 18

25 Manteniendo la temperatura a 110-150°C, se prepara
una mezcla haciendo borbotear óxido de etileno a través de
545 partes de dodecilmercaptano terciario y 2,4 partes de
hidróxido sódico hasta que se obtiene un aumento de peso de
265 partes. La mezcla se calienta a 150-160°C bajo nitrógeno
durante una hora y se filtra para dar fundamentalmente el pro-
30 ducto de condensación deseado del mercaptano y 2 moles de óxi-

1 do de etileno como filtrado.

EJEMPLO 19

5 Se repite el procedimiento del Ejemplo 4 a excepción de que el aumento de peso de óxido de etileno es de 580 partes. El filtrado es fundamentalmente el producto de condensación deseado de 4 moles de óxido de etileno y 1 mol del mercaptano.

EJEMPLO 20

10 Se repite el procedimiento del Ejemplo 4 a excepción de que el aumento de peso del óxido de etileno es de 594 partes. El filtrado es fundamentalmente el producto deseado de 5 moles de óxido de etileno y 1 mol de mercaptano.

EJEMPLO 21

15 A 70-85°C se prepara una mezcla por adición de 58 partes de óxido de propileno a 167 partes de polibutenmercaptano (el peso molecular promedio en número del polibuteno es 300 por osmometría en fase de vapor) y 1,5 partes de metóxido sódico. La mezcla de reacción se calienta a 85-90°C bajo nitrógeno, después se destila a 100°C a vacío, y se filtra para dar fundamentalmente como filtrado el hidroxitióéter deseado formado a partir de 2 moles de óxido de propileno y 1 mol del mercaptano.

20

EJEMPLO 22

25 Se repite el procedimiento del Ejemplo 7 a excepción de que el óxido de etileno sustituye al óxido de propileno sobre una base molar. El filtrado es el hidroxitióéter deseado.

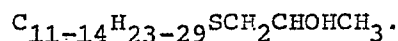
EJEMPLO 23

30 Una mezcla de 350 partes de deceno-1 y 195 partes de 2-mercaptoetanol se agita a 40-60°C durante 3 horas. La

1 mezcla de reacción se destila a 100°C a vacío y se filtra.
El filtrado es fundamentalmente el hidroxitióeter deseado;
contiene 13,79 % de azufre.

EJEMPLO 24

5 Una mezcla de 88 partes de una mezcla comercial de
 α -olefinas C_{11-14} y 46 partes de 2-hidroxi-1-propanotiol se
calienta a 100-105°C durante 9 horas. La mezcla de reacción
se destila a 150°C a vacío y se filtra para dar como filtra-
do 112 partes de una mezcla de hidroxitióeter que en su ma-
10 yor parte responde a la fórmula:



EJEMPLO 25

15 Se hacen reaccionar 155 partes de 2,9-para-mentano-
ditiol, 100 partes de óxido de propileno y 0,05 partes de so-
dio metálico siguiendo el procedimiento descrito en el Ejem-
plo 2. El filtrado obtenido contiene 20 % de azufre y es
fundamentalmente el producto de condensación deseado de óxido
de propileno con cada uno de los radicales mercaptano.

COMPOSICIONES

EJEMPLO A

20 Se prepara una composición lubricante adecuada para
uso como un líquido de transmisión automática, utilizando co-
mo aceite de base una mezcla de 90 % en volumen de un aceite
mineral 110N y 10 % en volumen de un aceite mineral 200N y,
25 como aditivos, en peso: 4 % de un éster mixto de un copolíme-
ro de estireno-anhídrido maleico que ha reaccionado con un
compuesto nitrogenado (preparado como en la patente estado-
unidense 3.702.300) 3,0 % de un agente de hinchamiento de jun-
tas, comercial, marca registrada; 1 % del producto de reacción
30 de un anhídrido poli-isobutenil-succínico, tetraetilenpentami-

1 na comercial y ácido bórico, preparado por el método de la
patente estadounidense 3.254.025; 0,3 % de un inhibidor co-
mercial de la oxidación a base de difenilamina; 0,1 % de un
5 fosfito de dialquilo; 0,5 % de un modificador convencional
de la fricción a base de una polioxietilen (2)-sebo-amina;
0,3 % del filtrado del Ejemplo 1 y 3,0 % del dispersante
del Ejemplo 1.

En esta composición, el hidroxitióéter funciona
fundamentalmente aumentando la estabilidad frente a la oxida-
10 ción y las propiedades antidesgaste de la composición.

EJEMPLO B

En este ejemplo, el filtrado del Ejemplo 1 en el
Ejemplo A se sustituye por un peso igual del filtrado del
Ejemplo 3.

EJEMPLO C

Se prepara una composición lubricante adecuada como
composición lubricante para transmisión automática utilizan-
do como aceite de base una mezcla de 90 % en volumen de un
20 aceite mineral 110N y 10 % en volumen de un aceite mineral
200N y, como aditivos, en peso: 1,5 % de un agente de hin-
chamiento de juntas; 2,8 % del dispersante del Ejemplo 5;
1,7 % de un dispersante conteniendo boro, la base dispersante
preparada primero como en el Ejemplo 5 y después tratada con
25 ácido bórico; 0,2 % de un agente para presiones extremas de
hidrógeno-fosfito de dialquilo; 0,2 % de un antioxidante co-
mercial a base de difenilamina; 0,3 % de una mezcla sulfura-
da de éster graso-ácido graso-olefina; 2,0 % de un éster mix-
to de un copolímero de estireno-anhídrido maleico que ha reac-
30 cionado con un compuesto nitrogenado (preparado como en la
patente estadounidense 3.702.300) y 0,5 % del filtrado del

1 Ejemplo 2.

El hidroxio-tioéter de este ejemplo se utiliza fundamentalmente para mejorar la estabilidad frente a la oxidación y las propiedades antidesgaste de la composición.

5

EJEMPLO D

En este ejemplo, el hidroxio-tioéter del Ejemplo C se sustituye por una cantidad igual en peso del filtrado del Ejemplo 10 para formar una composición lubricante.

EJEMPLO E

10

Se prepara una composición lubricante adecuada para uso como composición lubricante de transmisión automática utilizando como aceite de base la mezcla de aceite del Ejemplo A y, como aditivos, en peso: 3,0 % del éster mixto del copolímero de estireno-anhídrido maleico que ha reaccionado con un compuesto nitrogenado, preparado como en la patente estadounidense 3.702.300; 2,0 % de un agente de hinchamiento de juntas comercial; 1,5 % de un dispersante conteniendo boro preparado como en la patente estadounidense 3.087.618; 2 % de un dispersante preparado como en el Ejemplo 8; 0,2 % de un antioxidante a base de difenilamina con impedimento estérico; 0,2 % de un fosfito de dialquilo; 0,2 % de un modificador de la fricción a base de amina del sebo; 0,0001 % de un agente antiespumante comercial a base de silicona; 0,4% de hidrógeno-fosfito de dialquilo como agente para presiones extremas; 0,2 % de una mezcla sulfurada de ácido graso, éster graso y olefina como agente antidesgaste y 0,5 % del filtrado del Ejemplo 1.

15

20

25

30

El hidroxio-tioéter funciona fundamentalmente comunicando estabilidad frente a la oxidación y propiedades antidesgaste.

1

EJEMPLO F

En este ejemplo, se preparan cuatro composiciones diferentes sustituyendo el filtrado del Ejemplo 1 en el Ejemplo E, respectivamente, por partes iguales en peso de los filtrados de los Ejemplos 5, 6, 8 y 11.

5

EJEMPLO G

Se prepara una composición lubricante adecuada para uso como líquido de transmisión automática utilizando como aceite de base un aceite lubricante sintético aromático alquilado y, como aditivos, en peso: 3,0 % de un dispersante de base nitrogenada acilada conteniendo boro, preparado a partir de anhídrido poli-isobutenilsuccínico, tetraetilenpentamina y ácido bórico como en la patente estadounidense 3.254.025; 3 % de un dispersante post-tratado con disulfuro de carbono, preparado a partir de anhídrido poli-isobutenilsuccínico, tetraetilenpentamina y disulfuro de carbono como en la patente estadounidense 3.200.107; 0,5 % de una mezcla sulfurada de aceite de soja/ α -olefinas C_{12} - C_{20} y ácidos grasos C_{12} - C_{18} ; 0,5 % del filtrado del Ejemplo 4; 0,1 % de un hidrógeno-fosfito de dialquilo inferior; 0,1 % de un antioxidante a base de amina con impedimento estérico; 0,2 % de Ethomeen T/12 como modificador de la fricción y 0,3 % de un aceite mineral.

10

15

20

25

El hidroxitióeter se utiliza fundamentalmente para mejorar la estabilidad frente a la oxidación y las propiedades antidesgaste de esta composición.

EJEMPLO H

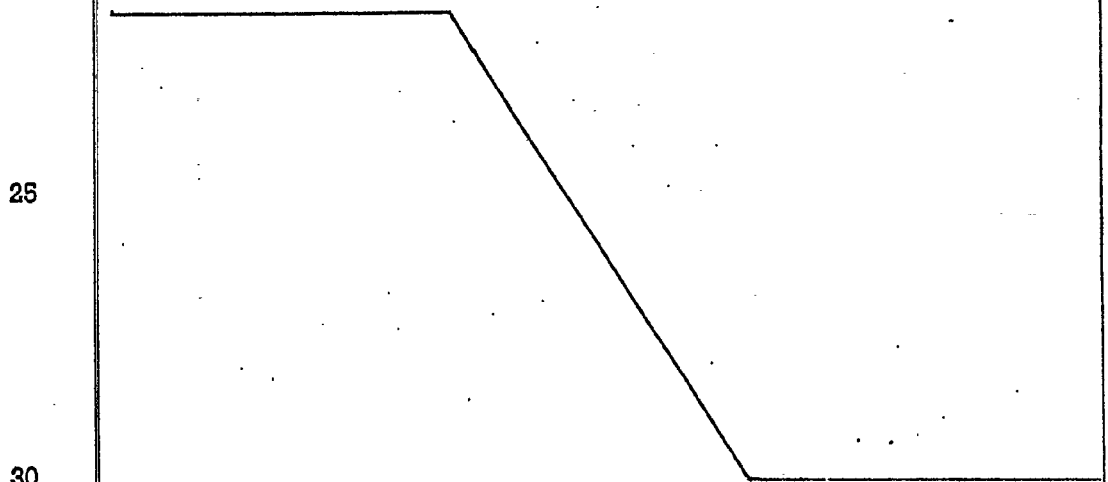
Se prepara una composición lubricante adecuada para uso como líquido de transmisión automática utilizando como aceite de base una mezcla de 90 % en volumen de un aceite mi-

30

1 neral 110N y 10 % en volumen de un aceite mineral 210N y,
como aditivos, en peso: 3,5 % de un éster mixto de un copo-
límico de estireno-anhídrido maleico que ha reaccionado con
5 un compuesto nitrogenado preparado como en la patente esta-
dounidense 3.702.300; 3,0 % de un hinchador de juntas comer-
cial, de marca registrada; 0,5 % de un dispersante de base
nitrogenada acilada conteniendo boro, preparado como en la
patente estadounidense 3.254.025; 0,5 % del filtrado del
Ejemplo 8; 2,0 % de un dispersante de base nitrogenada acila-
10 da, post-tratado con disulfuro de carbono, preparado como
en la patente estadounidense 3.200.107 y 0,02 % de un agen-
te antiespumante comercial a base de silicona.

15 Los expertos en el campo al que pertenece esta inven-
ción, teniendo en cuenta todo lo que antecede, advertirán mu-
chas modificaciones y equivalentes evidentes de la invención.
Estas modificaciones y equivalentes constituyen parte de la
invención salvo en el grado en que estén excluidas de las re-
vindicações del apéndice.

20 En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:



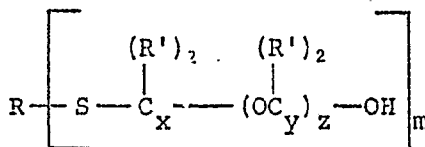
1

REIVINDICACIONES

5

1.- Un procedimiento para la preparación de una composición lubricante especialmente adaptada para la lubricación de transmisiones y motores Diesel para trenes que comprende una mayor cantidad de un aceite lubricante y una menor cantidad, suficiente para mejorar la estabilidad oxidativa de la composición lubricante, de uno o más aditivos de fórmula general:

10



donde el aditivo se prepara mediante el procedimiento que consiste en:

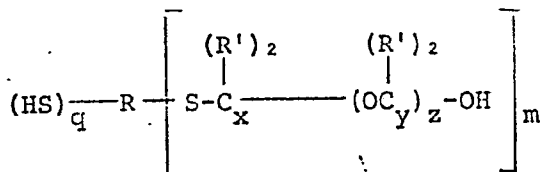
15

a) Hacer reaccionar un compuesto mercaptano de fórmula $R(SH)_p$ (donde p es 1 a 6 con un epóxido a una temperatura que oscila entre 40°C y 200°C, opcionalmente, en presencia de un catalizador para producir el aditivo cuya fórmula se indicó anteriormente, o

20

b) Hacer reaccionar un mercapto alcohol con un mono o poli no saturado donde el mercapto alcohol tiene la fórmula:

25



y combinar el aditivo obtenido mediante (A) y/o (B) con un aceite lubricante, opcionalmente en presencia de un dispersante.

30

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde q es cero.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 2,

1

donde R es un hidrocarbano saturado.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 3, donde m es 1 o 2.

5

5.- Un procedimiento según la reivindicación 4, donde y es 2.

6.- Un procedimiento según la reivindicación 5, donde z es cero o 1.

10

7.- Un procedimiento según la reivindicación 6, donde cada R' es independientemente hidrógeno o alquilo inferior.

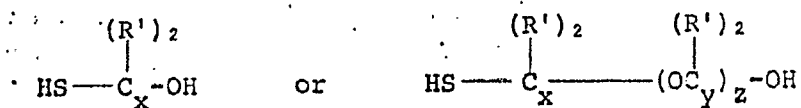
8.- Un procedimiento según la reivindicación 7, donde x es 2 y z es cero.

15

9.- Un procedimiento según la reivindicación 8, donde R es un grupo alquilo de alrededor de 8 a 16 átomos de carbono y m es 1.

20

10.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la composición de lubricación de transmisión automática comprende una mayor cantidad de un aceite lubricante y una menor cantidad, suficiente como para mejorar la estabilidad oxidativa de la composición lubricante, de por lo menos un aditivo de la fórmula:



25

donde R es un grupo de base hidrocarburada de hasta alrededor de 30 átomos de carbono y tiene una valencia de m; estando R' independientemente seleccionado de los grupos de hidrógeno y de base hidrocarburada de hasta alrededor de 20 átomos de carbono; x e y son 2; z es un número entero de 0 a 5; y m es un número entero de 1 o 2.

30

1 11.- Un procedimiento según la reivindicación 1,
donde (a) está presente en una cantidad de alrededor de
01% a 10% en peso y (b) está presente en una cantidad de
alrededor de 01% a 20% en peso, estando dichos porcentajes
5 en peso basados en el peso total de la composición lubri-
cante.

12.- Un procedimiento según la reivindicación 11
donde q es 0; R es un grupo alquilo de alrededor de 8 a
16 átomos de carbono; m es 1 ; z es 0 o 1; cada R' está
10 seleccionado independientemente del grupo formado por hi-
drógeno y alquilo inferior; y x e y son 2.

13.- Un procedimiento según la reivindicación
12, donde el dispersante está seleccionado del grupo for-
mado por

15 (i) dispersantes de base nitrogenada acilada de
alto peso molecular.

(ii) dispersantes de base ester de alto peso mo-
lecular.

(iii) dispersantes de base Mannich de alto peso
20 molecular;

(iv) dispersantes a base de hidrocarbiloamina de
alto peso molecular.

(v) productos post tratados de (i) (ii) (iii) y
(iv);

25 (vi) dispersantes interpoliméricos con grupos
dependientes repetidos de hasta alrededor de 24 átomos de
carbono.

(vii) mezclas de dos o más de cualquiera de (i),
(ii), (iii), (iv), (v) y (vi).

30 14.- Un procedimiento según la reivindicación 13,

1

donde el dispersante comprende un dispersante de base nitrogenada acilado de alto peso molecular.

5

15.- Un procedimiento según la reivindicación 13, donde el dispersante comprende un dispersante de base éster de alto peso molecular.

16.- Un procedimiento según la reivindicación 13, donde el dispersante comprende un dispersante a base de hidrocarbiloamina de alto peso molecular.

10

17.- Un procedimiento según la reivindicación 13, donde el dispersante comprende un dispersante de base Mannich de alto peso molecular.

18.- Un procedimiento según la reivindicación 13, donde el dispersante comprende un dispersante de alto peso molecular que contiene boro.


15

19.- Un procedimiento según la reivindicación 18, donde el dispersante que contiene boro es un dispersante de base nitrogenada acilado de alto peso molecular tratado con una cantidad de un compuesto de boro suficiente como para producir por lo menos alrededor de 0,1 de proporción atómica de boro por mol del dispersante de base nitrogenada acilado.

20

20.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION LUBRICANTE.

25

 30

1

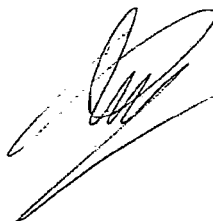
Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de cincuenta y ocho páginas mecanografiadas.

Madrid, 18 febrero 1.977

5

BERNARDO UNGRIA

P.P.



10

15

20

25

30

