

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



⑩ ES	⑪	NUMERO	⑩ A 1
	⑫	457342	
	⑬	FECHA DE PRESENTACION	
		30 MAR 1977	

PATENTE DE INVENCION

③① PRIORIDADES:		
③② NUMERO	③③ FECHA	③④ PAIS
76.09513	1 de abril de 1.976	Francia.-
④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD	⑤① CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑥② PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D//C10M	
⑥④ TITULO DE LA INVENCION		
Procedimiento para preparar composiciones a base de alquenilsuccinimidadas.-		
⑦① SOLICITANTE (S)		
Société OROGIL.-		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
25, quai Paul Doumer, 92408 - COURBEVOIE, Francia.-		
⑦② INVENTOR (ES)		
Gérard SOULA, Ing. Philippe DUTEURTRE, Ing.-		
⑦③ TITULAR (ES)		
⑦④ REPRESENTANTE		
Don Jaime Gómez-Acebo y Modet.-		

ción, se preparan por reacción de un anhídrido alquenilsuccínico, en el que el grupo alquenilo contiene de 20 a 200 átomos de carbono, con la N,N,N',N'-tetraquis (amino-3 propil) etilendiamina.

5. La reacción tiene lugar a una temperatura comprendida entre 120 y 230°C, preferentemente entre 140 y 180°C, con una relación molar amina/anhídrido alquenilsuccínico inferior a 1. La reacción es eventualmente realizada en presencia de un diluyente para disminuir la viscosidad del medio reaccional; el diluyente será elegido preferentemente entre los aceites lubricantes que pueden servir de aceite de base en las composiciones lubricantes, aceite de base cuyos ejemplos serán dados a continuación.
10. Una relación molar próxima a 1, preferentemente comprendida entre 0,7 y 0,95 permitirá obtener composiciones que contienen una mayor parte de monoalquenilsuccínimida.
15. Una relación molar comprendida entre 0,4 y 0,7 permitirá obtener composiciones que contienen una mayor parte de bisalquenilsuccínimida.
20. Una relación molar comprendida entre 0,3 y 0,4 permitirá obtener composiciones que contienen una mayor parte de trisalquenilsuccínimida.
25. Una relación molar comprendida entre 0,25 y 0,3 permitirá obtener composiciones que contienen una mayor parte de tetraquisalquenilsuccínimida.
30. Los anhídridos alquenilsuccínicos puestos en práctica se preparan de una manera conocida, por ejemplo por condensación por vía térmica (patente americana nº 3.306.907) del anhídrido maléico sobre una poliolefina de peso molecular medio comprendido entre 400 y 4.000. La poliolefina se elige entre los oligómeros o

- polímeros de olefinas en C_2-C_{30} eventualmente ramificadas, o los copolímeros de las olefinas entre ellas o con comonomeros diénicos o vinilaromáticos; entre estas poliolefinas se puede citar preferentemente los oligómeros de -monoolefinas en C_2-C_{20} tales como los oligómeros del etileno, del propileno, del buteno-1, del isobuteno, del ciclohexil-3 buteno-1, del metil-2 propil-5 hexeno-1, los copolímeros de estas -olefinas entre si o con olefinas internas, así como los copolímeros del isobuteno con un comonomero elegido entre el butadieno, el estireno, hexadieno-1,3 o los dienos y trienos conjugados o no.
- 5.
- 10.

La operación de condensación puede igualmente realizarse en presencia de cloro (patente americana nº 3.231.587 y patente belga nº 805.486), de yodo (patente inglesa nº 1.356.802) o de bromo (solicitud de patente francesa nº 74.18915 depositada el 31 de Mayo de 1.974 a nombre de la Sociedad francesa denominada RHONE-PROGIL); esta operación puede también realizarse partiendo de poliolefinas monocloradas o monobromadas, tal como se señala en la patente francesa publicada bajo el nº 2.042.558.

15.

La N,N,N',N'-tetraquis (amino-3 propil) etilendiamina puede prepararse por cianoetilación de etilendiamina por acilonitrilo, según una relación molar acilonitrilo/amina próxima a 4, seguido por una hidrogenación del nitrilo obtenido.

20.

Una pequeña cantidad de N,N,N',N'-tris (amino-3 propil) etilendiamina puede estar igualmente presente durante la acción del anhídrido alquenilsuccínico sobre la N,N,N',N'-tetraquis (amino-3 propil) etilendiamina, sin que ello perjudique los rendimientos de las alquenilsuccinimidas obtenidas.

25.

La presente invención se refiere igualmente a los aceites lubricantes mejorados por adición de 1 a 10% de su peso, de las composiciones anteriormente descritas que aportan sus propie-

30.

dades detergentes-dispersantes, anti-herrumbre y anti-espuma a los aceites.

5. Los aceites lubricantes que se puede utilizar pueden elegirse entre aceites lubricantes muy variados, como los aceites lubricantes de base nefténica, de base parafínica y de base mixta, otros lubricantes hidrocarbonados, por ejemplo aceites lubricantes derivados de productos de la hulla, y aceites sintéticos, por ejemplo polímeros de alquileno, polímeros del tipo óxido de alquileno y sus derivados, comprendidos los polímeros de óxido de alquileno preparados polimerizando el óxido de alquileno en presencia de agua o de alcoholes, por ejemplo de alcoholetílico, 10. los ésteres de ácidos dicarboxílicos, ésteres líquidos de ácidos del fósforo, alquilbencenos y dialquilbencenos, polifenilos, alquilbifenilo, éteres, polímeros del silicio.

15. La cantidad de nuevos aditivos a añadir es función de la utilización futura del aceite lubricante a mejorar; así pues para un aceite para motor de gasolina, la cantidad de aditivo a añadir será de 1 a 7%; para un aceite para motor Diesel será de 4 a 10%.

20. Los aceites lubricantes mejorados pueden igualmente contener adyuvantes anti-oxidantes, anti-corrosión, etc.

Los ejemplos siguientes son dados a título indicativo y no pueden considerarse como una limitación del campo y del espíritu de la invención.

25. EJEMPLO 1

En un matraz de tres cuellos, de 2 litros, se cargan 864 gramos de anhídrido poliisobutenilsuccínico (PIBSA) de índice de acidez igual a 77,7 (expresado en mg de potasa necesaria para neutralizar un gramo de producto) obtenido por condensación del anhídrido maléico con un poliisobuteno de masa molecular 30.

aproximadamente igual a 1.000.

Se añaden 96 gramos de aceite 100 N con el fin de llevar este índice de 77,7 a un índice de 70.

5. El medio es calentado a 120°C bajo agitación y se introduce en 40 minutos 43 gramos de tetraquis-aminopropilenediamina, lo que corresponde a una relación molar poliamina/PIBSA de 0,25.

10. La temperatura es llevada a 140°C durante 2 horas disminuyendo progresivamente la presión hasta 20 mm de Hg y después de 2 horas a 150°C bajo 15 mm de Hg.

El producto obtenido está constituido en su mayor parte de tetrapoliisobutenilsuccinimida y contiene un porcentaje de nitrógeno total de 1,2%, un índice de acidez de 6,7 mg KOH/gramo; presenta una viscosidad de 450 cst a 98,9°C (210°C).

15. La N,N,N',N'-tetraquis (amino-3 propil) etilendiamina puesta en práctica para la obtención de este producto puede prepararse como sigue por cianoetilación de etilendiamina por acrilonitrilo, seguido por una hidrogenación del nitrilo obtenido.

20. En un reactor de vidrio de 3 litros purgado con nitrógeno, provisto de una agitación mecánica, de un refrigerante ascendente, de una ampolla de colada y de un termómetro, se carga:
- 120,7 g (2 moles) de etilendiamina;
- 200 g de agua destilada.

25. Se cuele progresivamente en 35 mn, 636 g (12 moles) de acrilonitrilo en el medio reaccional agitado y mantenido a una temperatura de 25 a 40°C.

Se obtiene una solución limpia ligeramente amarilla que contiene esencialmente N,N'-bis (ciano-2 etil) etilendiamina.

30. La solución es a continuación agitada y calentada hasta 70°C; es mantenida a una temperatura de 70-76°C durante 40 ho-

ras y después es enfriada hasta 20-25°C.

Se recupera así 538 g de N,N,N',N'-tetraquis (ciano-2 etil) etilendiamina que se presenta en forma de agujas blancas.

5. Este tetranitrilo bruto es a continuación purificado por recristalización en etanol absoluto; se obtienen entonces 507,5 g de producto purificado, cuyo punto de fusión en tubo sellado es de 66,4-66,8°C.

10. En un autoclave de acero inoxidable de 3,6 l purgado con nitrógeno, equipado de un sistema de agitación, de un circuito de inyección y de un sistema de calentamiento y de enfriamiento con un baño de agua, se carga:

- 11 ml de una solución acuosa de sosa a 36°Bé;

- 400 ml de una suspensión de níquel Raney en etanol absoluto que contiene 136 g de níquel Raney;

15. - 544 g (2 moles) de tetranitrilo anteriormente obtenido;

- 544 ml de etanol.

20. Después del cierre del autoclave se efectúa tres purgas por nitrógeno y después por hidrógeno. Se introduce en el autoclave hidrógeno hasta conseguir una presión de 40 bares.

El autoclave es agitado y llevado a una temperatura de 35-40°C y después enfriado en 17 mn, hasta 25°C; el volumen de hidrógeno absorbido es de 357 litros.

25. El autoclave es a continuación degasificado y purgado con nitrógeno; la masa reaccional es recuperada y el reactor enjuagado 3 veces por 200 ml de etanol absoluto. El catalizador se separa por filtración y se obtiene 2.050 g de filtrado incoloro y limpio.

30. El filtrado es adicionado a 12 ml de ácido clorhídrico ($d = 1,19$) y después se destila el disolvente por calentamiento

5. a 80°C a una presión reducida (2. torrs). Se obtiene 558 g de un residuo bruto que se filtra para eliminar así el cloruro de sodio; se recupera así 546 g (es decir un rendimiento de 88,4%) de un producto que se compone de 95% de N,N,N',N'-tetraquis (amino-3 propil) etilendiamina y 5 % de N,N,N'-tris (amino-3 propil) etilendiamina, y se presenta bajo la forma de un líquido aceitoso amarillo paja limpio.

EJEMPLO 2

10. En un matraz tricuello de 3 litros se carga 1.600 g., es decir un mol de anhídrido poliisobutenilsuccínico (PIBSA) de índice de acidez igual a 70 (expresado en mg de potasa necesaria para neutralizar un gramo de producto) obtenido por condensación del anhídrido maleico con un poliisobuteno de masa molecular aproximadamente igual a 1.000.

15. El medio es calentado a 100°C bajo agitación. Se introduce en 30 minutos 86 gramos de tetraquis (amino-3 propil) etilendiamina, lo que corresponde a una relación molar poliamina/PIBSA igual a 0,3.

20. La temperatura es llevada a 140°C durante 2 horas disminuyendo progresivamente la presión hasta 25 mm Hg, y después 1 hora a 150°C bajo 25 mm de Hg.

25. El producto obtenido está constituido en su mayor parte de trispoliisobutenilsuccínimida y contiene un porcentaje de nitrógeno total de 1,45%, un índice de acidez de 3,6 mg KOH/ gramo; presenta una viscosidad de 590 cst a 98,9°C (210°F).

EJEMPLO 3

30. En un matraz tricuello de 1 litro se carga 350 g de anhídrido poliisobutenilsuccínico (PIBSA) de índice de acidez igual a 80 (expresado en mg de potasa necesaria para neutralizar 1 gramo de producto) obtenido por condensación del anhídrido

maleico con un poliisobuteno de masa molecular aproximadamente igual a 1.000.

5. Se añaden 50 g de aceite 100 N como diluyente. El medio es calentado a 110°C bajo agitación. Se introduce en 10 minutos 24 gramos de tetraquis (amino-3 propil) etilendiamina, lo que corresponde a una relación molar poliamina/PIBSA de 0,33.

La temperatura es llevada a 140°C durante 3 horas disminuyendo progresivamente la presión a 25 mm de Hg.

10. El producto obtenido es una mezcla de tetra y tris poliisobutenilsuccinimida y contiene un porcentaje de nitrógeno de 1,62% y un índice de acidez de 4,5 mg KOH/gramo.

EJEMPLO 4

15. En un matraz tricuello de 3 litros se carga 1.600 gramos de anhídrido poliisobutenilsuccínico (PIBSA) de índice de acidez igual a 70 (expresado en mg de potasa necesaria para neutralizar 1 gramo de producto) obtenido por condensación del anhídrido maleico con un poliisobuteno de masa molecular aproximadamente igual a 1.000.

20. El medio es calentado a 100°C bajo agitación. En 15 minutos se introduce 36 gramos de tetraquis (amino-3 propil) etilendiamina, lo que corresponde a una relación molar poliamina/PIBSA de 0,5.

25. La temperatura es llevada a 140°C disminuyendo progresivamente la presión hasta 25 mm Hg. Se mantiene estas condiciones durante 3 horas.

El producto es llevada a 140°C disminuyendo progresivamente la presión hasta 25 mm Hg. Se mantiene estas condiciones durante 3 horas.

30. El producto está constituido en su mayor parte de bis-poliisobutenilsuccinimida y contiene un porcentaje de nitrógeno

de 2,24%, un índice de acidez de 11,3 mg KOH/gramo.

EJEMPLO 5

5. En un matraz tricuello de 3 litros se carga 1.600 gramos, es decir un mol de anhídrido poliisobutenilsuccínico (PIBSA) de índice de acidez igual a 70 (expresado en mg de potasa necesaria para neutralizar un gramo de producto) obtenido por condensación del anhídrido maléico con un polisobuteno de masa molecular aproximadamente igual a 1.000.

10. El medio es calentado a 100°C bajo agitación. Se introduce en 30 minutos 230 g. de tetraquis (amino-3 propil) etilendiamina, lo que corresponde a una relación molar poliamina/PIBSA igual a 0,8.

15. La temperatura es llevada a 140°C durante 2 horas disminuyendo progresivamente la presión hasta 25 mm de Hg y después 1 hora a 150°C bajo 25 mm de Hg.

El producto obtenido está constituido en su mayor parte de monopolisobutenilsuccinimida y contiene un porcentaje de nitrógeno total de 3,7%, un índice de acidez de 2 mg KOH/gramo.

EJEMPLO 6

20. En un matraz tricuello de 2 litros se carga 1.400 gramos de anhídrido poliisobutenilsuccínico (PIBSA) de índice de acidez igual a 80 (expresado en mg de potasa necesaria para neutralizar 1 gramo de producto) obtenido por condensación del anhídrido maléico con un poliisobuteno de masa molecular aproximadamente igual a 1.300.

25. Se añade 200 gramos de aceite 100 N con el fin de llevar este índice de 80 a un índice de 70.

30. El medio es calentado a 130°C bajo agitación y se introduce en 40 minutos 72 gramos de tetraquis aminopropiletildiamina, lo que corresponde a una relación molar poliamina/PIBSA

de 0,25.

La temperatura es llevada a 140°C durante 2 horas disminuyendo progresivamente la presión hasta 20 mm de Hg, y después 2 horas a 150° bajo 15 mm de Hg.

5. El producto obtenido está constituido en su mayor parte de tetra poliisobutenilsuccinimida y contiene un porcentaje de nitrógeno total de 1,3%, y un índice de acidez de 5,3 mg KOH/gramo.

EJEMPLO 7

10. Los productos de la invención obtenidos según los ejemplos anteriores han sido comprobados en el plano de sus propiedades dispersantes en los lubricantes. El estudio del poder dispersivo ha sido conducido según el método de la mancha descrito en el tomo 1 de la obra de A. SCHILLING "Los aceites para motor y el engrase de los motores" edición 1.962, páginas 89-90.

15. El método es realizado a partir de 20 gramos de aceite SAE 30 a los que se añaden 5 gramos de sludge que proceden de un motor Petter AV₁ y que contiene aproximadamente 2% de materias carbonosas.

20. El aceite SAE 30 ha sido previamente adicionado con ayuda de la formulación siguiente (las cantidades de los diferentes aditivos están dadas para 1 kilo de aceite):

- 50 m moles de dispersante a estudiar;
- 30 m moles de alquilbenceno sulfonato de calcio;
- 25. - 30 m moles de alquilfonato de calcio sobrealcalinizado
- 15 m moles de dihexilditiofosfato de zinc.

La mezcla aceite adicionado-sludge se separa en 5 fracciones que se agitan y se someten a los 5 tratamientos térmicos siguientes:

30. - Una fracción sometida a un calentamiento a 50°C du-

rante 10 minutos;

- una fracción sometida a un calentamiento a 200°C durante 10 minutos;

5.

- una fracción sometida a un calentamiento a 250°C durante 10 minutos;

- una fracción sometida a un calentamiento a 50°C durante 10 minutos en presencia de 1% de agua;

- una fracción sometida a un calentamiento a 200°C durante 10 minutos en presencia de 1% de agua.

10.

Una gota de cada mezcla obtenida después del tratamiento térmico se deposita sobre un papel filtro.

La acotación se efectúa al cabo de 48 horas. Para cada mancha se calcula el porcentaje de producto dispersado con respecto a la mancha de aceite, efectuando la relación de los diámetros respectivos de la mancha de aceite y del producto dispersado. Contra más elevado sea el porcentaje de producto dispersado, mejor es la dispersión frente al sludge.

15.

Se obtiene así las acotaciones que figuran en el cuadro siguiente.

20.

EJEMPLO 8

Las propiedades anti-herrumbre de los productos de los ejemplos 1 a 6 son comprobadas en el aceite SAE 30 adicionado con ayuda de la formulación del ejemplo anterior a saber, para 1 kg. de aceite:

25.

- 50 m moles de los productos de los ejemplos 1 a 6;

- 30 m moles de alquilbenceno sulfonato de calcio;

- 30 m moles de alquilfenato de calcio sobrealcalinizado;

- 15 m moles de dihexilditiofosfato de zinc.

30.

El principio del ensayo consiste en añadir el aceite

a estudiar los productos susceptibles de encontrarse en los gases de blow-by y que cumplen una misión en la formación de la herrumbre sobre el conjunto epujador y vástago de válvula, y en sumergir durante un cierto tiempo en la mezcla así formada una pieza que forma parte del conjunto anterior. La herrumbre formada es acotada visualmente.

5.

El ensayo es realizado por:

- introducción de 700 gramos de aceite en un matraz y calentamiento a 50°C bajo agitación;

10.

- la adición sucesiva, cuando la temperatura es estabilizada, de 20 cm³ de una solución acuosa de formol a 30%, 4,5 cm³ de metano, 5 cm³ de una mezcla 50/50 de dicloretano y dibromoetano y 8,5 cm³ de una solución acuosa de ácido nítrico al 78,5%;

15.

- inmersión durante 19 horas de una pieza del conjunto empujador y vástago de válvula.

Cuando no existe ataque, se atribuye al producto la nota 20; cuando el ataque es muy importante se atribuye la nota 0. Los resultados de las acotaciones figuran en el cuadro siguiente.

20.

EJEMPLO 9

Las propiedades anti-espuma de los productos de los ejemplos 1 a 6 se miden según la norma ASTM D 892.63, en aceite SAE 30 adicionado con ayuda de la formulación indicada en los ejemplos 7 y 8.

25.

Los resultados de las acotaciones figuran en el cuadro siguiente.

Ensayos comparables son realizados sustituyendo los productos de los ejemplos 1 a 6 por la misma cantidad de una succinimida anterior (producto A), a saber: la bis (poliisobute-

30.

nilsuccinimida) derivada de la trietilentetramina y de un PIBSA de índice de ácido 74 obtenido por condensación del anhídrido maléico y de un poliisobuteno de masa molecular próxima de 1.000.

5. Los resultados de estos ensayos figuran igualmente en el cuadro siguiente.

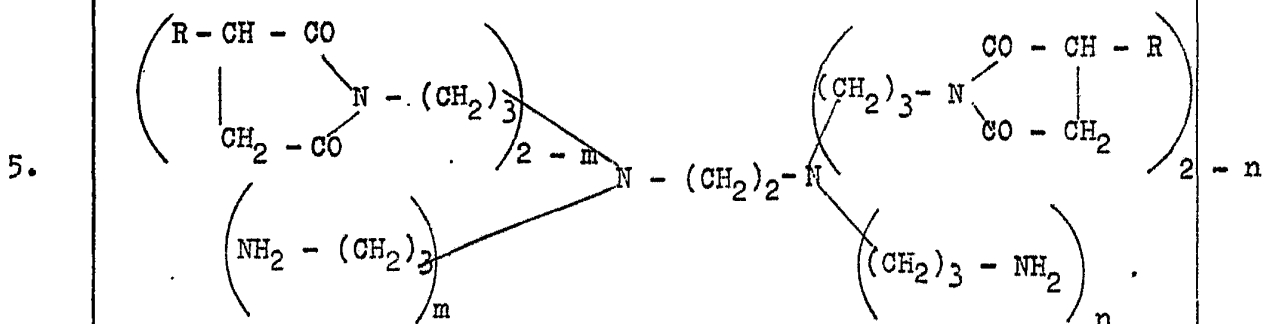
Producto	Rendimientos		
	Dispersión	Anti-herrumbre	Anti-espuma
10. del ejemplo 1	450	12	10 - trazas
2	440	14	10 - trazas
3	420	12	10 - trazas
4	400	10	10 - trazas
5	400	10	10 - trazas
15. 6	460	13	10 - trazas
A	380	11,5	600 - 450

20. Se comprueba que los mejores resultados obtenidos corresponden a una relación molar amina/PIBSA inferior a 0,5.

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar composiciones a base de alquenilsuccinimidas, que contienen al menos una alquenilsuccinimida de fórmula:



10. fórmula en la que:

- R representa un grupo alquenilo que contiene de 20 a 200 átomos de carbono;

- m representa un número entero igual a 0, 1 ó 2;

- n representa un número entero igual a 0 ó 1; caracterizado

15. porque se hace reaccionar un anhídrido alquenilsuccínico, en el que el grupo alquenilo contiene de 20 a 200 átomos de carbono, con N,N,N',N'-tetraquis (amino-3 propil) etilendiamina, según una relación molar amina/anhídrido alquenilsuccínico inferior a 1, a una temperatura comprendida entre 120 y 230°C.

20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha relación molar está comprendida entre 0,25 y 0,3.

25. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha relación molar está comprendida entre 0,3 y 0,4.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha relación molar está comprendida entre 0,4 y 0,7.

30. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha relación molar está comprendida entre 0,7

y 0,95.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el grupo alquenilo es un grupo poliisobutenilo que contiene de 20 a 200 átomos de carbono.

5.

7.- Procedimiento para preparar composiciones a base de alqueniilsuccinimidas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10.

Madrid, 30 MAR. 1977

Société OROGIL.-

