

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



⑩ ES	⑪ NUMERO	⑩ A 1
	⑫ FECHA DE PRESENTACION	

459.389

PATENTE DE INVENCION

⑳ PRIORIDADES: ⑳ NUMERO	㉑ FECHA	㉒ PAIS
75 39691	24.12.75	Rep. Federal Alemana.

④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD	⑤① CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑥② PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	447.073

⑤④ TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE NUEVAS COMPOSICIONES A BASE DE ALQUENILSUCCINIMIDAS.

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

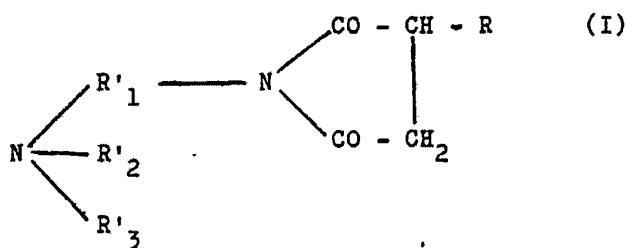
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

La presente invención tiene por objeto un procedimiento para preparar nuevas composiciones a base de alquenilsuccinimidas.

Ya es conocido el hacer reaccionar los anhídridos alquenilsuccínicos sobre monoaminas alifáticas, aminas aromáticas, heterocíclicas, etc., alquilideno poliamidas, polioxialquilideno aminas, etc., y utilizar las alquenilsuccinimidas, así obtenidas, como aditivos para lubricantes.

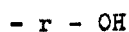
La entidad solicitante ha encontrado composiciones a base de nuevas alquenilsuccinimidas que convienen particularmente como aditivos detergentes-dispersantes, antiherrumbre y antiespuma para los aceites para motores.

Las composiciones objeto de la invención, comprenden al menos una de las succinimidas de fórmula:



fórmula en la que R es un grupo alqueno que contiene de 20 a 200 átomos de carbono,

R'<sub>1</sub> es un radical

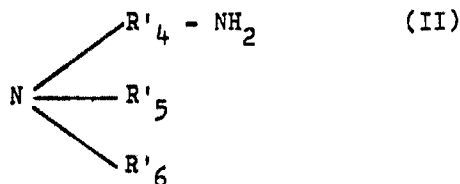


R'<sub>3</sub> es un radical



representando el radical r un grupo alquilo eventualmente ramificado en C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, preferentemente un grupo etilo o isobutilo.

Las nuevas composiciones, productos de la invención, se preparan por acción de un anhídrido alquenilsuccínico, en el que el grupo alqueno contiene de 20 a 200 átomos de carbono, con al menos una poliamida de fórmula:



fórmula en la que:

$\text{R}'_4$  es un radical - r - O - r'

$\text{R}'_5$  es un radical - r - OH

5  $\text{R}'_6$  es un radical - r - OH

teniendo los radicales r y r' la definición dada más arriba.

La relación de condensación tiene lugar a una temperatura comprendida entre 120 y 230° C, preferentemente entre 140 y 180° C, con una relación molar poliamina/anhidrido alquenilsuccínico inferior a 1. La reacción es eventualmente realizada en presencia de un diluyente para disminuir la viscosidad del medio reaccional; el diluyente será preferentemente elegido entre los aceites lubricantes que pueden servir de aceites de base en las composiciones lubricantes, aceites de base cuyos ejemplos serán dados a continuación.

15 Cuando la amina puesta en práctica es una monoamina, la relación molar amina/anhidrido alquenilsuccínico estará comprendida entre 0,8 y 0,95, preferentemente entre 0,85 y 0,90.

20 Cuando la amina puesta en práctica es una diamina, una relación molar comprendida entre 0,4 y 0,6, permitirá obtener composiciones que contienen una mayor parte de bis-alquenilsuccinimida; una relación molar próxima de 1, preferentemente comprendida entre 0,7 y 0,95, permitirá obtener composiciones que contiene una mayor parte de monoalquenilsuccinimida.

25 Cuando la amina puesta en práctica es una triamina, una relación comprendida entre 0,3 y 0,35, permitirá obtener composiciones que contienen una mayor parte de tris alquenilsuccinimida; una relación molar comprendida entre 0,4 y 0,6, permitirá obtener una ma

yor parte de bis-alquenilsuccinimida; una relación molar próxima de 1, preferentemente comprendida entre 0,7 y 0,9, permitirá obtener una mayor parte de monosuccinimida.

Los anhídridos alquenilsuccínicos puestos en práctica son preparados de una forma 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 sí o con comonómeros diénicos o vinilaromáticos; entre estas poliolefinas se pueden citar preferentemente los oligómeros de X-monoolefinas en  $C_2 - C_{20}$  tales como los oligómeros del etileno, propileno, buteno-1, isobuteno, ciclohexil-3 buteno-1, metil-2 propil-5 hexeno-1, copolímeros de estas olefinas entre sí o con olefinas internas, así como los copolímeros del isobuteno con un comonómero elegido entre el butadieno, estireno, hexadieno-1,3 ó los dienos o trienos conjugados o no.

La operación de condensación puede igualmente ser realizada en presencia de cloro (patente americana nº 3.231.588 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 ser realizada partiendo de poliolefinas monocloradas o monobromadas, tal como se señala en la patente francesa publicada con el nº 2.042.553.

Las poliaminas preferentemente puestas en práctica para preparar las nuevas composiciones son por ejemplo:

- la tris (oxa-3 amino-6 hexil) amina,
- la N (etil) N,N bis (oxa-3 amino-6 hexil) amina,
- la N,N bis (hidroxi-2 etil) N (oxa-3 amino-6 hexil) amina,
- la N,N bis (hidroxi-2 etil) N (oxa-3 metil-5 amino-6 hexil) amina.

De forma general las poliaminas a poner en práctica se obtiene por cianoetilación de alcanolaminas de fórmula:



fórmula en la que:

- 5
- r tiene la definición dada anteriormente,
  - X es hidrógeno, ó un radical r - OH,
  - X' es hidrógeno, un radical r - OH, un radical alquil en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ó fenil,

10 por acrilonitrilo o metacrilonitrilo, seguida de una hidrogenación de los nitrilos obtenidos.

La reacción de cianoetilación puede realizarse según el procedimiento descrito en la patente americana nº 2.326.721.

15 Si una cianoetilación completa de la alcanolamina puesta en práctica, con vistas a preparar poliaminas de grupos éteres de fórmula II en la que ni R'<sub>5</sub> ni R'<sub>6</sub> representa un radical -r - OH, se desea, es necesaria una relación número de funciones de hidrógeno móvil/número de funciones nitrilo inferior o igual a 1; generalmente se utilizará de 1 a 1,2 moles de acrilonitrilo o de metacrilonitrilo por función de hidrógeno móvil de la alcanolamina.

20 Si desea una cianoetilación incompleta de la alcanolamina puesta en práctica, con vistas a preparar poliaminas de grupo R'<sub>5</sub> y R'<sub>6</sub> representa un radical r - OH, es necesario una relación número de funciones de hidrógeno móvil/número de funciones nitrilo superior a 1; generalmente si la alcanolamina de fórmula III, puesta en práctica es una trialcanolamina o tiene como fórmula

25 NH (CH<sub>2</sub> - CH R<sub>1</sub> - OH)<sub>2</sub>, la relación molar alcanolamina/acrilonitrilo

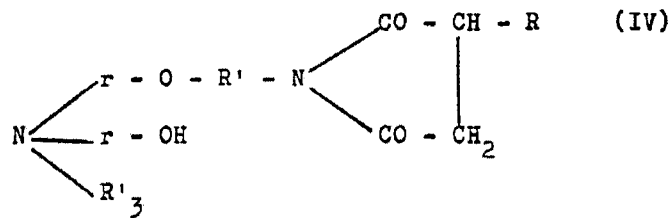
o metacrilonitrilo podrá estar comprendida entre 0,34 y 2; si la alcanolamina puesta en práctica es un alquil o fenil dialcanolamina la relación molar alcanolamina/acrilonitrilo o metacrilonitrilo podrá estar comprendida entre 0,55 y 2.

Entre las alcanolaminas de fórmula III se puede citar la trietanolamina, etildietanolamina, triisopropanolamina, etc..

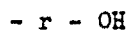
La reacción de hidrogenación puede realizarse con ayuda de hidrógeno molecular en presencia de cobalto Raney o de níquel Raney, según el método descrito en "Methoden del Organischen Chemie-Houben - Weyl - 4ª edición - tomo XI/1 página 559 (1.957).

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 propiedades detergentes-dispersantes, anti-herrumbre y antiespuma a los aceites.

La entidad solicitante ha comprobado que las alquenilsuccinimidas de fórmula:



donde  $\text{R}'_3$  representa un radical

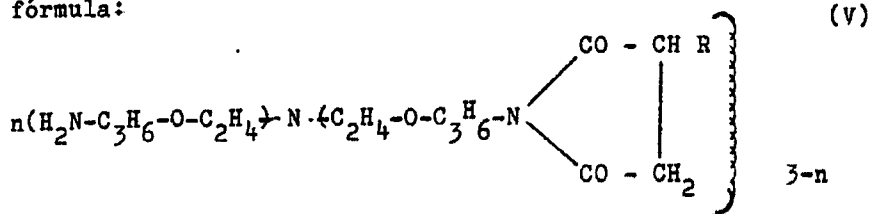


presentan notables propiedades anti-herrumbre, así como excelentes propiedades detergentes, dispersantes y anti-espuma.

Propiedades dispersantes y anti-herrumbre particularmente notables son aportadas a los aceites por adición a los mismos de alquenilsuccinimidas de fórmula IV.

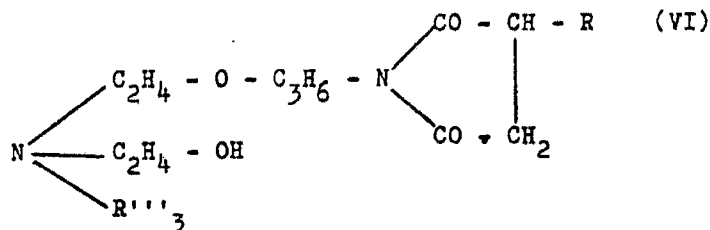
En particular se pueden citar los aditivos constitui-

dos por el 98 al 50 % de al menos una poliisobutenilsuccinimida de fórmula:

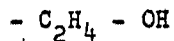


donde n es igual a 0,1 ó 2,

5 y por 2 a 50 % de al menos una poliisobutenilsuccinimida de fórmula:



fórmula en la que R''''<sub>3</sub> representa un radical



representando R un radical poliisobutenil que contiene de 20 a 200 átomos de carbono.

10 Estos aditivos pueden ser preparados ya sea por simple mezcla de los diferentes constituyentes o bien preferentemente por condensación a una temperatura comprendida entre 120 y 230°C de un anhídrido poliisobutenilsuccínico en el que el grupo isobutenil contiene de 20 a 200 átomos de carbono con una composición a base de

15 poliaminas de grupos éteres constituida de 98 a 50 % de su peso de tris (oxa-3 amino-6 hexil) amina y de 2 a 50% de su peso de N (hidroxi-2 etil) N N bis (amino-6 oxa-3hexil) amina y de N N bis (hidroxi-2 etil N (amino-6 oxa-3 hexil) amina.

20 Las composiciones a base de poliaminas de grupos éteres utilizadas pueden obtenerse ya sea por simple mezcla o bien directa-

mente por cianoetilación de la trietanolamina por acrilonitrilo según una relación molar trietanolamina/acrilonitrilo comprendida entre 0,34 y 0,5, seguida de una hidrogenación de los nitrilos obtenidos.

5 Los aceites lubricantes que se pueden utilizar pueden elegirse entre aceites lubricantes muy variados, como los aceites lubricantes de base nafténica, 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 10 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 alcóhol etílico, éteres de ácidos dicarboxílicos, éteres líquidos de ácidos del fósforo, alquilbencenos y dialquil bencenos, polifenilos, alquil bifenil éteres, polímeros del silico.

15 La cantidad de nuevas composiciones o 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 contener igualmente adyuvantes anti-oxidantes, anti-corrosión, etc..

El ejemplo siguiente está dado a título indicativo y no puede considerarse como un límite del campo del espíritu de la invención.

### I - Síntesis de la amina

En un reactor de vidrio de 3 litros, provisto de un agitador mecánico, de un refrigerante ascendente, de una ampolla de colada y de un termómetro, estando mantenido el conjunto bajo atmósfera de nitrógeno, se cargan:

- 894 g (es decir 0,09 moles) de trietanolamina

- 9 cm<sup>3</sup> (es decir 0,09 moles) de una solución acuosa de sosa de 36°Bé

Se introducen progresivamente, en 1 hora, 318 g (es decir 6 moles) de acrilonitrilo en el medio reaccional fuertemente agitado y mantenido a una temperatura de 35-40° C.

Una vez terminada la adición del acrilonitrilo, se refrigera la masa reaccional a 20-25° C, se neutraliza la sosa por medio de 10 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico (densidad 1,19) y se separa el cloruro de sodio por filtración.

Se obtienen 1212 g de mezcla de trietanolamina monoetanolilada, dicianoetilada y tris cianoetilada y trietanolamina sin reaccionar.

En un autoclave de acero inoxidable de 3,6 l equipado de un sistema de agitación, de un circuito de inyección y de un termopar, se cargan, bajo atmósfera de nitrógeno, 600 cm<sup>3</sup> de una suspensión de níquel Raney en etanol absoluto que contiene 185 g de níquel Raney, a continuación se agregan 3 cm<sup>3</sup> de una purga con nitrógeno en el autoclave hidrógeno hasta obtener una presión de 25 bares.

El autoclave se lleva a una temperatura de 60° C y a continuación se inyectan en 3 horas 2 litros de una solución de 1212g de los productos precedentemente obtenidos en etanol absoluto.

Al final de la hidrogenación, la mezcla recuperada se destila bajo una presión de 2 mm. A 170° C, bajo una presión de 2 mm de mercurio, se recogen 840 g de N (amino-6 oxa-3 hexil) N,N-bis-(hidroxi-2 etil) amina, es decir un rendimiento del 70%.

## II - Síntesis de la succinimida

Se cargan en un matraz de tres cuellos de 1 litro, 300 g de anhídrido poliisobutenilsuccínico de índice de acidez igual a 74, obtenido a partir de un poliisobuteno de peso molecular igual a 1.000 y 72 g de aceite 100 N como diluyente.

Se calienta la mezcla bajo agitación a 150°C, se añade entonces en 1 hora 36,5 g de N (amino-6 oxa-3 hexil) N,N-bis-(hidroxi 2 etil) amina (es decir una relación molar amina/anhídrido igual a 0,9). La temperatura se mantiene a 150°C durante 2 horas bajo una presión reducida de 50 mm Hg.

El producto obtenido es limpio y está constituido esencialmente por una poliisobutenilsuccinimida.

El grado de nitrógeno es de 1,2%.

## III - Características

a) La alquenilsuccinimida así preparada es ensayada sobre el plano de sus propiedades dispersantes en los lubricantes. El estudio del poder dispersivo se ha conducido según el método de la mancha descrito en el tomo 1 de la obra de A. Shilling "Les huiles pour moteurs et le graissage des moteurs" adición 1.952, páginas 89-90.

El método es realizado a partir de 20 g de aceite SAE 30 a los cuales se han agregado 5 g de lodos procedentes de un motor Petter AV<sub>1</sub> y que contienen aproximadamente 2% de materias carbonosas.

El aceite SAE 30 ha sido previamente completado por medio de la formulación siguiente (las cantidades de los diferentes aditivos están dadas para 1 kg de aceite):

- 50 m moles de dispersante a estudiar
- 30 m moles de alquilbenceno sulfonato de calcio

- 15 m moles de dehexilditiofosfato de zinc.

La mezcla de aceite adicionado-lodos se separa en 5 fracciones que son agitadas y sometidas a los 5 extracciones térmicas siguientes:

- 5
- una fracción sometida a un calentamiento a 50°C durante 10 mn.
  - una fracción sometida a un calentamiento a 200°C durante 10 mn.
  - una fracción sometida a un calentamiento a 250°C durante 10 mn.
  - una fracción sometida a un calentamiento a 50°C durante 10 mn en presencia de 1% de agua.
- 10
- una fracción sometida a un calentamiento a 200°C durante 10 mn en presencia de 1% de agua.

Una gota de cada mezcla obtenida tras tratamiento térmico es depositada sobre un papel de filtro.

15

La cotación se efectúa al cabo de 48 h. Para cada mancha se calcula el porcentaje de producto dispersado con relación a la mancha de aceite, haciendo la relación de los diámetros respectivos de la mancha de aceite y del producto dispersado. Cuanto más elevado es el porcentaje del producto dispersado, mejor es la dispersión frente al lodo.

20

Se obtiene de este modo una cotación de 400.

b) Las propiedades antiherrumbre de la alquenilsuccinimida preparada son ensayadas en el aceite SAE 30 adicionados por medio de la formulación del ejemplo precedente a saber, para un 1 kg. de aceite:

- 25
- 50 m moles de alquenilsuccinimida
  - 30 m moles de alquilbenceno sulfonato de calcio
  - 30 m moles de alquilfenato de calcio sobre alcalinizado
  - 15 m moles de dihexilditiofosfato de zinc.

30

El principio del ensayo consiste en agregar al aceite a estudiar los productos susceptibles de encontrarse en los gases de

escape y que juegan un papel en la formación de la herrumbre sobre el conjunto pistón vástago de válvula, y sumergir durante un cierto tiempo en la mezcla así formada una pieza que forma parte del conjunto precedente. La herrumbre formada es acotada visualmente.

5

El ensayo realizado por:

- introducción sucesiva, cuando la temperatura se ha estabilizado de 20 cm<sup>3</sup> de una solución acuosa de formol al 30%, 4,5 cm<sup>3</sup> de una mezcla 50/50 de dicloroetano y dibromometano y 8,5 cm<sup>3</sup> de una solución acuosa de ácido nítrico al 78,5 %.
- 10 - inmersión durante 19 h de una pieza del conjunto pistón y vástago de válvula.

Cuando no hay ataque, se atribuye al producto la nota 20; cuando hay un ataque muy importante, se atribuye la nota 0.

Se obtiene la cotación 16.

15

c) Las propiedades antiespuma de la alquenilsuccinimida preparada son medidas según la norma ASTM D 892.63, en aceite SAE 30 adicionado por medio de la formulación indicada anteriormente en a) y b).

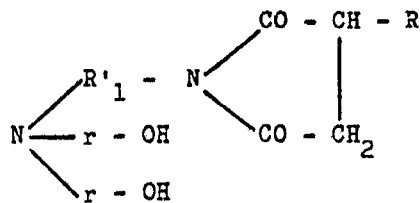
Se obtiene una cotación de 10-05.

20

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la forma 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 de preparación de nuevas composiciones a base de alquenilsuccinimidias, del tipo que comprenden al menos una de las alquenilsuccinimidias de fórmula:

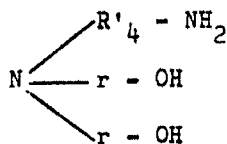


5

fórmula en la que R es un grupo alquenilo que contiene de 20 a 200 átomos de carbono,

R'<sub>1</sub> es un radical - r - O - r', representando el radical r un grupo alquilo eventualmente ramificado en C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>; representando el radical r' un grupo propilo o isobutilo, caracterizado porque un anhídrido alquenilsuccinímico, en el que el grupo alquenilo contiene de 20 a 200 átomos de carbono, se condensa a una temperatura comprendida entre 120 y 230° C con al menos una poliamina de fórmula:

10



15

en la que:

R'<sub>4</sub> es un radical - r - O - r' teniendo r y r' la definición dada más arriba, según una relación molar poliamina/anhídrido alquenilsuccinímico inferior a 1.

20

2.- Procedimiento al reivindicación 1, caracterizado

porque el radical r representa un grupo etil o isopropil.

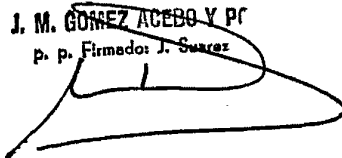
3.- Procedimiento de preparación de nuevas composiciones a base de alquenilsuccinimidas, tal y como queda sustancialmente descrito a la presente memoria.

5 Esta memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 21 OCT. 1977

Société OROGIL.

J. M. GÓMEZ ACEBO Y P<sup>a</sup>  
p. p. Firmado: J. Suarez



pe