



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

19 ES

11

NUMERO

10 A1

459.534

21

FECHA DE PRESENTACION

22

6-6-77

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
693,458	7 junio 1.976	Estados Unidos
693,459	7 junio 1.976	Estados Unidos

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISORIA
------------------------	--	-----------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION  
UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN ACIDO ALQUENILSUCCINAMICO O UNA ALQUENILSUCCINIMIDA.

71 SOLICITANTE (S)  
TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
135 East 42nd Street - New York, N.Y. 10017 - Estados Unidos

72 INVENTOR (ES)  
Gary Don Lee, Paul Frank Vartanian y Joseph Brian Biasotti, todos de nacionalidad estadounidense.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE  
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

1 Esta invención se refiere a nuevos productos de reac-  
ción de amina-ácido o anhídrido-alquenilsuccínico y a compo-  
siciones de aceites lubricantes y composiciones de combusti-  
bles para motores que contienen dichos productos de reacción.

5 Un grupo muy conocido de detergentes del carburador  
para las composiciones de combustibles para motores y disper-  
santes para las composiciones de aceites lubricantes puede  
ser producido por reacción de un ácido o anhídrido alquenil-  
succínico con una amina o poliamina, en condiciones térmicas,  
10 para formar una alquenilsuccinimida o un ácido alquenilsucci-  
námico, de acuerdo con la temperatura de la reacción que  
efectúa la separación de agua. En esta reacción no se adicio-  
na ningún sustituyente amina o poliamina al sustituyente  
alquenilo del ácido o anhídrido alquenilsuccínico.

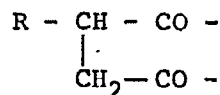
15 Los ácidos o anhídridos alquenilsuccínicos también  
han sido clorados, seguido de reacción con una amina o una  
poliamina en condiciones de reacción térmicas, para producir  
un detergente o dispersante eficaz. Esta reacción da lugar  
a un producto en el que una parte de la amina o poliamina  
20 reaccionante está directamente unida al radical alquenilo  
del ácido o anhídrido alquenilsuccínico. Se forma un enlace  
nitrógeno-carbono entre la amina y el radical alquenilo a  
continuación de la separación del cloruro de hidrógeno en es-  
te procedimiento.

25 La técnica anterior con la que está relacionada esta  
invención incluye las patentes estadounidenses 3.676.089,  
3.443.918, 3.905.781, 3.497.334, 3.256.074, 3.223.495,  
3.219.666, 3.202.678, 3.172.892, 3.131.150, 3.148.960 y  
2.982.663 y la patente británica 1.383.423. La patente mencio-  
30 nada en último lugar describe una reacción entre hidrocarbu-

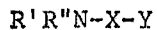
1 ros y poliaminas, empleando un iniciador de radicales libres,  
para producir un detergente para combustible de motores.

5 Ahora se ha encontrado que las aminas, incluidas las  
aminas sustituidas, las poliaminas y sus derivados citados  
10 más adelante, pueden reaccionar con un ácido o anhídrido  
alquenilsuccínico en presencia de un iniciador de radicales  
de un producto de reacción único, denominado aquí producto de reacción de  
amina-ácido alquenilsuccínico o de amina-anhídrido alquenilsuccínico. Cuando  
esta reacción se ha efectuado empleando ciertas aminas o poliaminas  
15 como reactivos, el producto de reacción contiene una propor-  
ción de nitrógeno mayor que la obtenida en procedimientos co-  
nocidos utilizando los mismos reactivos. Se postula que este  
mayor contenido de nitrógeno es debido a la formación de un  
producto de reacción estructuralmente único, que implica la  
adición de una parte de la amina directamente al radical alque-  
nilo del ácido o anhídrido alquenilsuccínico, además de la  
incorporada por formación del grupo imida. Se cree que esta  
nueva estructura incluye un nuevo enlace carbono-carbono entre  
20 el reactivo amínico y el radical alquenilo, en el punto de su  
enlace olefínico.

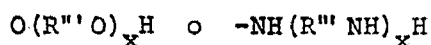
Esta invención proporciona un producto de reacción  
obtenido por un procedimiento que consiste en hacer reaccionar,  
en presencia de un iniciador de radicales libres, un compuesto  
de ácido o anhídrido alquenilsuccínico que contiene un grupo  
25 de fórmula:



30 donde R es un radical alquenilo con un peso molecular de 250  
a 3000 aproximadamente, con una amina de fórmula:



1 donde R' y R", que pueden ser iguales o diferentes, son ca-  
da uno de ellos hidrógeno o un radical alquilo, aminoalquilo  
o hidroxialquilo de 1 a 8 átomos de carbono; X es un radical  
5 hidrocaturado divalente de 2 a 8 átomos de carbono e Y es  
hidrógeno, amino, hidroxil, piperazinoalquilo, morfolinoalqui-  
lo o un radical de fórmula:



donde R'' es un radical alquileo de 2 o 3 átomos de carbono  
y x es un número de 1 a 5, siendo la relación molar de dicha  
10 amina a dicho ácido o anhídrido succínico superior a 1.

El producto de reacción amina - ácido o anhídrido  
alquenilsuccínico de la invención es eficaz como detergente  
y como inhibidor de la corrosión en una composición de combus-  
tible para motores. Es importante que este nuevo producto de  
15 reacción es esencialmente sin cenizas, es decir, no forma de-  
pósitos de ceniza en el colector de entrada, el carburador  
o la zona de combustión del motor. Esta característica permi-  
te formular composiciones de combustible para motores mejora-  
das que permiten un mejor comportamiento del motor.

20 El producto de reacción de la invención también es  
eficaz como dispersante en una composición de aceite lubrican-  
te. No forma depósitos de cenizas en la zona del cárter del  
motor lo que permite la formulación de composiciones de acei-  
tes lubricantes mejoradas que presentan mayor limpieza y mejor  
25 comportamiento del motor.

El radical alqueno R tiene un peso molecular prome-  
dio de 250 a 3000 aproximadamente, preferiblemente de 500 a  
2000 y todavía mejor de 750 a 1500, determinado por el método  
30 ASTM D-2503.

El radical alqueno del ácido o anhídrido alquenilsuc-

1 cínico reaccionante puede obtenerse por polimerización de  
una monoolefina por métodos conocidos. Así, las monoolefinas  
de 2 a 6 átomos de carbono, como etileno, propileno, 1-bute-  
5 no, 2-buteno, isobutileno, amileno, hexileno y mezclas de los  
mismos, pueden ser polimerizadas por métodos conocidos para  
producir polímeros o copolímeros monoolefínicos con un peso  
molecular promedio apropiado. El polímero o copolímero mono-  
olefínico se hace reaccionar después con anhídrido maleico  
para producir el ácido o anhídrido alquénilsuccínico reaccio-  
10 nante.

Los procedimientos mencionados son conocidos en este  
campo y no constituyen parte de esta invención.

Las monoaminas que pueden utilizarse para obtener el  
producto de reacción de esta invención son la etilamina, pro-  
15 pilamina, butilamina, dimetilamina y dietilamina. Las monoami-  
nas preferidas son las alquilmonoaminas y dialquilmonoaminas  
de 1 a 6 átomos de carbono.

Las poliaminas que pueden emplearse como reactivo amí-  
nico son las alquilenpoliaminas, como etilendiamina, propilen-  
20 diamina, butilendiamina, dietiltriamina, trietilentetramina,  
tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, dipropilentriamina,  
trimetilendiamina, tetrametilendiamina, pentametilendiamina y  
hexametilendiamina.

Otros reactivos nitrogenados que son eficaces en esta  
25 invención son las hidroxiaminas como etanolamina, propanolami-  
na, butanolamina y dietanolamina y las N-(aminoalquil)morfo-  
linas y piperazinas donde el radical alquilo contiene de 1 a 3  
átomos de carbono.

Las aminas alcoxiladas, obtenidas por alcoxilación de  
30 una amina con 1 a 5 moles de un óxido de alquileo, como óxido

1

de etileno u óxido de propileno, también son reactivos adecuados para este producto de la invención.

5

En la preparación del producto de reacción de la invención, la proporción molar de la amina reaccionante a ácido o anhídrido alquenilsuccínico empleada es superior a 1. Preferiblemente, la proporción molar de la amina al ácido o anhídrido alquenilsuccínico es alrededor de 1,5 a 10 y todavía mejor de 2 a 5 moles de amina por mol de ácido o anhídrido alquenilsuccínico; el procedimiento de esta invención se lleva a cabo en presencia de iniciadores convencionales

10

que se descomponen para formar radicales libres. Los iniciadores adecuados son los peróxidos orgánicos, por ejemplo peróxidos de dialquilo y compuestos azo o diazo. Son iniciadores muy efectivos el azo-bis-isobutironitrilo, peróxido de benzofilo, peróxido de di-t-butilo, peroxicarbonato de isopropilo, peroxi-isopropilcarbonato de t-butilo y perbenzoato de t-butilo.

15

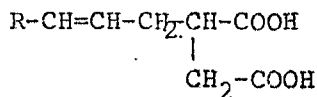
20

El iniciador de radicales libres se emplea generalmente en una proporción del orden del 0,1 al 2,0 % en peso, calculada sobre el ácido o anhídrido alquenilsuccínico. La concentración preferida del iniciador de radicales libres es alrededor de 0,75 a 1,25 % en peso.

25

El ácido o anhídrido alquenilsuccínico reaccionante puede presentar diversas fórmulas estructurales. La estructura del radical alquenilo variará con la fuente de polímero olefínico de la que procede. Un ácido alquenilsuccínico formado a partir de polipropileno con un peso molecular promedio de 750 está representado por la fórmula:

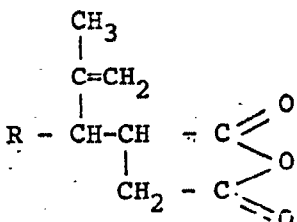
30



1 donde R es el resto del radical polipropileno.

Un anhídrido alquenilsuccínico formado a partir de poliisobutileno con un peso molecular promedio de 1100 está representado por la fórmula:

5



donde R es el resto del polímero poliisobutilénico.

-10

Se observará que un polímero olefínico, como el poliisobutileno, puede llevar el enlace olefínico en diversas posiciones. Las diferentes estructuras poliméricas son conocidas como de tipo vinilidénico, de tipo vinílico terminal y de tipo trisustituído, predominando este último. Haciendo reaccionar el poliisobutileno de tipo trisustituído con anhídrido maleico, se obtiene el anhídrido poliisobutenilsuccínico ilustrado anteriormente.

15

La reacción de un ácido o anhídrido alquenilsuccínico con una amina por procedimientos conocidos da lugar a la producción de un ácido alquenilsuccinámico o de una alquenilsuccinimida, según la temperatura de la reacción.

20

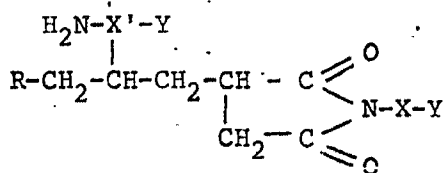
En estas reacciones, nada de amina reacciona con el radical alquenilo del reactivo indicado.

25

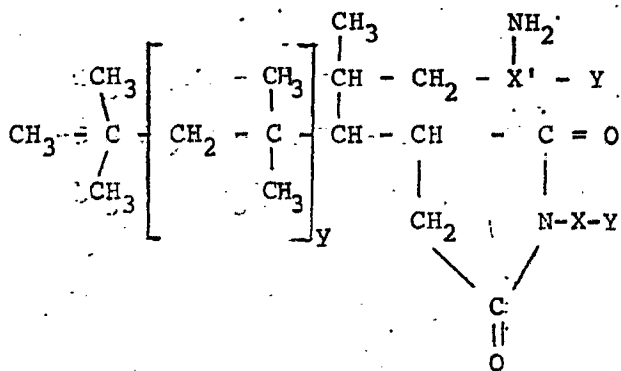
De acuerdo con esta invención, se obtienen nuevos productos donde la amina reaccionante, o una parte de la misma, ha reaccionado en el enlace olefínico del radical alquenilo del ácido o anhídrido alquenilsuccínico. Se cree que esta reacción se produce prácticamente a la vez que la reacción que implica al radical ácido o anhídrido del ácido o anhídrido alquenilsuccínico.

30

1 En la reacción de una amina de fórmula  $H_2N-X-Y$ , don-  
 de X e Y tienen los significados antes indicados, con el anhí-  
 drido propenilsuccínico de acuerdo con esta invención, se pos-  
 tula que el producto de reacción contiene un nuevo compuesto  
 5 correspondiente a la fórmula:



10 En la reacción de una amina de fórmula  $H_2N-X-Y$ , don-  
 de X e Y tienen los significados dados anteriormente, con un  
 anhídrido poliisobutenilsuccínico de acuerdo con esta inven-  
 ción, se postula que el producto de reacción contiene un nue-  
 vo compuesto correspondiente a la fórmula:



20 donde  $y$  es un número de 4 a 50 aproximadamente y preferible-  
 mente alrededor de 12 a 26.

25 Se observará que  $X'$  tiene un valor similar a X, a ex-  
 cepción de que un átomo de hidrógeno ha sido eliminado o trans-  
 ferido al radical alquenilo como resultado de la reacción.

Puede emplearse una mezcla de aminas en la reacción que condu-  
 ce a los compuestos citados, de manera que los átomos de hi-  
 drógeno de la amina unida al radical alquenilo están represen-  
 30 tados por  $R'$  y  $R''$  con los valores antes descritos mientras que  
 x tiene un valor que puede ser determinado a partir de del peso

1 molecular medio del radical alqueno empleado en el reactivo de partida.

5 Los siguientes Ejemplos 1 a 22 y 26 a 30 ilustran la preparación de los nuevos productos de reacción de esta invención. Los Ejemplos 23 a 25, 31 y 32 se dan con fines comparativos.

EJEMPLO 1

10 En un reactor se introducen 100 g (0,053 moles, calculado sobre el anhídrido activo) de anhídrido poliisobutenil succínico donde el radical poliisobutenilo tiene un peso molecular promedio de 1290, 15 g (0,25 moles) de etilendiamina y 0,75 g de azo-bis-isobutironitrilo y se calienta con agitación a 90°C. Estas condiciones de reacción se mantienen durante 3 horas. El producto de reacción se enfría a la temperatura ambiente, se disuelve en 100 ml de hexano y se lava dos veces con 100 ml de metanol acuoso al 90 %. Se evapora el disolvente hexánico calentando en una corriente de nitrógeno para dar el producto de reacción. Este producto de reacción da el siguiente análisis: N = 1,7 %.

20

EJEMPLO 2

25 —Se introducen en un reactor 100 g (0,072 moles) de anhídrido poliisobutenilsuccínico en el que el radical poliisobutenilo tiene un peso molecular promedio de 750, 15 g (0,25 moles) de etilendiamina y 1 g de azo-bis-isobutironitrilo y se hace reaccionar como en el Ejemplo 1 anterior.

Se recuperan 98 g de un producto de reacción que da el siguiente análisis: N = 2,17 %.

EJEMPLO 3

30 En un reactor se introducen 100 g (0,053 moles) de anhídrido poliisobutenilsuccínico donde el radical poliisobu-

1 tenilo tiene un peso molecular promedio de 1290, 15 g (0,147 moles) de N,N-dimetilpropano-1,3-diamina y 1 g de azo-bis-isobutironitrilo y se hace reaccionar como en el Ejemplo 1 anterior.

5 Se recuperan 108 g de un producto de reacción que da el siguiente análisis: N = 1,6 %.

EJEMPLO 4

10 En un reactor se introducen 100 g (0,053 moles) de anhídrido poliisobutenilsuccínico donde el radical poliisobutenilo tiene un peso molecular promedio de 1290, 25 g (0,098 moles) de etilendiamina etoxilada, donde ha reaccionado un promedio de cuatro radicales óxido de etileno con cada etilendiamina y 1 g de azo-bis-isobutironitrilo y se hace reaccionar como en el Ejemplo 1 anterior.

15 Se recuperan 115 g de un producto de reacción que da el siguiente análisis: N = 2,2 %.

EJEMPLO 5

20 En un reactor se introducen 100 g (0,053 moles) de anhídrido poliisobutenilsuccínico, donde el radical poliisobutenilo tiene un peso molecular promedio de 1290, 20 g (0,194 moles) de dietilentriamina y 1 g de azo-bis-isobutironitrilo y se hace reaccionar como en el Ejemplo 1 anterior.

25 Se recuperan 102 g de un producto de reacción que da el siguiente análisis: N = 2,4 %.

EJEMPLO 6

30 En un reactor se introducen 110 g (0,059 moles) de anhídrido poliisobutenilsuccínico donde el radical poliisobutenilo tiene un peso molecular promedio de 1290, 16,5 g (0,275 moles) de etilendiamina y 1,1 g de peroxi-isopropilcarbonato de t-butilo y se hace reaccionar como en el Ejemplo 1. El pro-

1 ducto de reacción da el siguiente análisis: N = 1,5 %.

EJEMPLO 7

5 En un reactor se introducen 100 g (0,162 moles) de anhídrido poliisobutenilsuccínico donde el radical poliisobutenilo tiene un peso molecular promedio de 335, 50 g (0,347 moles) de N-(3-aminopropil)morfolina y 2 g de azo-bis-isobutironitrilo y se hace reaccionar como en el Ejemplo 1. El producto de reacción se enfría a la temperatura ambiente, se disuelve en 100 ml de hexano y se lava una vez con 100 ml de etanol acuoso al 90 %. El hexano se separa como en el Ejemplo 1.

10 Se recuperan 96 g de un producto de reacción que da el siguiente análisis: N = 7,36 %.

EJEMPLO 8

15 En un reactor se introducen 100 g (0,162 moles) de anhídrido poliisobutenilsuccínico donde el radical poliisobutenilo tiene un peso molecular promedio de 335, 40 g (0,667 moles) de etilendiamina y 2 g de azo-bis-isobutironitrilo y se hace reaccionar como en el Ejemplo 1 anterior.

20 Se recuperan 78 g de un producto de reacción que da el siguiente análisis: N = 3,3 %.

EJEMPLO 9

25 En un reactor se introducen 100 g (0,021 moles) de anhídrido poliisobutenilsuccínico donde el radical poliisobutenilo tiene un peso molecular promedio de 2300, 10 g (0,167 moles) de etilendiamina y 1 g de azo-bis-isobutironitrilo y se calienta con agitación a 90°. Las condiciones de reacción se mantienen durante 3 horas. El producto de reacción se enfría a la temperatura ambiente, se disuelve en 100 ml de hexano y se lava dos veces con 100 ml de metanol acuoso al 90 %. Se

30

1       evapora el disolvente hexánico calentando en corriente de  
          nitrógeno para dar el producto de reacción.

EJEMPLO 10

5       En un reactor se introducen 100 g (0,053 moles) de  
          anhídrido poliisobutenilsuccínico donde el radical poliiso-  
          butenilo tiene un peso molecular promedio de 1290, 15 g  
          (0,246 moles) de etanolamina y 1 g de azo-bis-isobutironitri-  
          lo y se hace reaccionar como en el Ejemplo 1 anterior.

          El producto contiene 1,7 % de nitrógeno.

10

EJEMPLO 11.

15       En un reactor se introducen 100 g (0,053 moles) de anhí-  
          drido poliisobutenilsuccínico donde el radical poliisobuteni-  
          lo tiene un peso molecular promedio de 1290, 15 g (0,238 mo-  
          les) de butilamina y 1 g de azo-bis-isobutironitrilo y se  
          hace reaccionar como en el Ejemplo 1.

EJEMPLO 12

20       En un reactor se introducen 100 g (0,053 moles) de anhí-  
          drido poliisobutenilsuccínico donde el radical poliisobuteni-  
          lo tiene un peso molecular promedio de 1290, 15 g (0,25 mo-  
          les) de etilendiamina y 1 g de peróxido de benzoílo y se ha-  
          ce reaccionar como en el Ejemplo 1 a excepción de que la tem-  
          peratura se mantiene en 100°C.

EJEMPLO 13

25       En un reactor se introducen 100 g (0,053 moles) de  
          anhídrido poliisobutenilsuccínico donde el radical poliisobu-  
          tenilo tiene un peso molecular promedio de 1290, 15 g (0,250  
          moles) de etilendiamina y 1 g de perbenzoato de t-butilo y  
          se hace reaccionar como en el Ejemplo 1, a excepción de que  
          la temperatura se mantiene en 110°C durante 10 horas.

30

1

EJEMPLO 14

5

En un reactor se introducen 100 g (0,079 moles) de anhídrido polipropenilsuccínico donde el radical polipropeni-  
lo tiene un peso molecular promedio de 850, 15 g (0,250 mo-  
les) de etilendiamina y 1 g de azo-bis-isobutironitrilo y  
se hace reaccionar como en el Ejemplo 1 anterior.

EJEMPLO 15

10

En un reactor se introducen 100 g (0,053 moles) de anhídrido poliisobutenilsuccínico donde el radical poliiso-  
butenilo tiene un peso molecular promedio de 1290, 20 g  
(0,230 moles) de N-(2-aminoetil)morfolina y 1 g de azo-bis-  
isobutironitrilo y se hace reaccionar como en el Ejemplo 1  
anterior.

EJEMPLO 16

15

En un reactor se introducen 100 g (0,053 moles) de anhídrido poliisobutenilsuccínico donde el radical poliisobu-  
tenilo tiene un peso molecular promedio de 1290, 50 g (0,265  
moles) de tetraetilenpentamina y 1 g de azo-bis-isobutironi-  
trilo y se hace reaccionar como en el Ejemplo 1 anterior.

20

EJEMPLO 17

25

En un reactor se introducen 100 g (0,053 moles) de anhí-  
drido poliisobutenilsuccínico donde el radical poliisobuteni-  
lo tiene un peso molecular promedio de 1290, 30 g (0,233 mo-  
les) de n-octilamina y 1 g de azo-bis-isobutironitrilo y se  
hace reaccionar como en el Ejemplo 1 anterior.

EJEMPLO 18

30

En un reactor se introducen 100 g (0,072 moles) de anhí-  
drido poliisobutenilsuccínico donde el radical poliisobuteni-  
lo tiene un peso molecular promedio de 750, 60 g (0,205 mo-  
les) de etilendiamina propoxilada donde han reaccionado cua-

1 tro grupos óxido de propileno con cada etilendiamina y 1 g de azo-bis-isobutironitrilo y se hacen reaccionar como en el Ejemplo 1 anterior.

EJEMPLO 19

5 En un reactor se introducen 100 g (0,053 moles) de anhídrido poliisobutenilsuccínico donde el radical poliisobutenilo tiene un peso molecular promedio de 1290, 50 g (alrededor de 0,12 moles) de una etilendiamina polietoxilada en la que han reaccionado más de cuatro radicales óxido de etileno con  
10 la etilendiamina y 1 g de azo-bis-isobutironitrilo y se hace reaccionar como en el Ejemplo 1 anterior.

EJEMPLO 20

15 En un reactor se introducen 100 g (0,053 moles) de anhídrido poliisobutenilsuccínico donde el radical poliisobutenilo tiene un peso molecular promedio de 1290, 30 g (0,233 moles) de dibutilamina y 1 g de azo-bis-isobutironitrilo y se hace reaccionar como en el Ejemplo 1 anterior.

EJEMPLO 21

20 En un reactor se introducen 100 g (0,053 moles) de anhídrido poliisobutenilsuccínico donde el radical poliisobutenilo tiene un peso molecular promedio de 1290, 40 g (alrededor de 0,12 moles) de dietilentriamina etoxilada donde han reaccionado alrededor de cinco radicales óxido de etileno con cada dietilentriamina y 1 g de azo-bis-isobutironitrilo y se ha  
25 ce reaccionar como en el Ejemplo 1 anterior.

EJEMPLO 22

30 En un reactor se introducen 100 g (0,053 moles) de anhídrido poliisobutenilsuccínico donde el radical poliisobutenilo tiene un peso molecular promedio de 1290, 15 g (0,15 moles) de éter 2,2'-diaminodietílico y 1 g de azo-bis-isobutiro-

1 nitrilo y se hace reaccionar como en el Ejemplo 1 anterior.

EJEMPLO 23

5 En un reactor se introducen 58 g (0,031 moles) de anhídrido poliisobutenilsuccínico donde el radical poliisobutenilo tiene un peso molecular promedio de 1290 y 8,7 g (0,145 moles) de etilendiamina y se hace reaccionar a una temperatura de unos 90° durante 3 horas.

10 El producto de reacción crudo se disuelve en hexano, se lava con metanol acuoso y se recupera por destilación del hexano. El producto de reacción da el siguiente análisis:

N = 1,56 %.

EJEMPLO 24

15 En un reactor se introducen 100 g (0,072 moles) de anhídrido poliisobutenilsuccínico donde el radical poliisobutenilo tiene un peso molecular promedio de 750 y 15 g (0,25 moles) de etilendiamina y se hace reaccionar a una temperatura de unos 90°C durante 3 horas.

20 El producto de reacción crudo se disuelve en hexano, se lava con metanol acuoso y se recupera por destilación del hexano. El producto de reacción da el siguiente análisis:

N = 1,86 %.

EJEMPLO 25

25 En un reactor se introducen 100 g (0,078 moles) de poliisobuteno con un peso molecular promedio de 1290, 30 g (0,294 moles) de N,N-dimetilpropano-1,3-diamina y 5,5 g de peróxido de di-t-butilo y se hace reaccionar como en el Ejemplo 1 anterior. Se recuperan 88 g de un producto de reacción que da el siguiente análisis: N = 0,54 %.

30

1

EJEMPLO 26

En un reactor se introducen 1100 g (0,59 moles) de anhídrido poliisobutenilsuccínico donde el radical poliisobutenilo tiene un peso molecular promedio de 1290, 165 g (2,75 moles) de etilendiamina y 11 g de azo-bis-isobutironitrilo y se hace reaccionar como en el Ejemplo 1 anterior.

5

Se recuperan 1000 g de un producto de reacción que da el siguiente análisis: N = 1,6 %.

EJEMPLO 27

Se hacen reaccionar como en el Ejemplo 1 anterior 1100 g (0,59 moles) de anhídrido poliisobutenilsuccínico donde el radical poliisobutenilo tiene un peso molecular promedio de 1290, 510 g (2,7 moles) de tetraetilenpentamina y 5,5 g de azo-bis-isobutironitrilo.

10

Se recuperan 1120 g de un producto de reacción que da el siguiente análisis: N = 3,56 %.

15

EJEMPLO 28

Se hacen reaccionar como en el Ejemplo 1 anterior 3000 g (1,63 moles) de anhídrido poliisobutenilsuccínico donde el radical poliisobutenilo tiene un peso molecular promedio de 1290, 752 g (7,3 moles) de dietilentriamina y 30 g de azo-bis-isobutironitrilo. Se recuperan 3100 g de un producto de reacción que da el siguiente análisis: N = 2,92 %.

20

EJEMPLO 29

En un reactor se introducen 3000 g (1,63 moles) de anhídrido poliisobutenilsuccínico donde el radical poliisobutenilo tiene un peso molecular promedio de 1290, 752 g (7,3 moles) de dietilentriamina y 15 g de azo-bis-isobutironitrilo y se calienta con agitación a 90°C. Estas condiciones se mantienen durante 3 horas. El exceso de dietilentriamina y otros compo-

25

30

1 nentes volátiles se separan después a 150°C utilizando presión reducida.

Se recuperan 3100 g de un producto de reacción que da el siguiente análisis: N = 2,44 %.

5

EJEMPLO 30

En un reactor se introducen 3000 g (1,63 moles) de anhídrido poliisobutenilsuccínico donde el radical oliisobutenilo tiene un peso molecular promedio de 1290, 450 g (7,5 moles) de etilendiamina y 15 g de azo-bis-isobutironitrilo y se calienta con agitación a 90°C. Estas condiciones se mantienen durante 3 horas. Después se separan el exceso de etilendiamina y otros componentes volátiles a 130°C, utilizando presión reducida. Se recuperan 3080 g de un producto de reacción que da el siguiente análisis: N = 1,86 %.

10

15

EJEMPLO 31 (Procedimiento térmico)

En un reactor se introducen 500 g (0,27 moles) de anhídrido poliisobutenilsuccínico donde el radical poliisobutenilo tiene un peso molecular promedio de 1290 y 125 g (1,21 moles) de dietilentriamina y se hace reaccionar como en el Ejemplo 1 anterior.

20

Se recuperan 490 g de un producto de reacción que da el siguiente análisis: N = 1,81 %.

EJEMPLO 32 (Procedimiento térmico)

En un reactor se introducen 100 g (0,053 moles) de anhídrido poliisobutenilsuccínico donde el radical poliisobutenilo tiene un peso molecular promedio de 1290 y 15 g (0,25 moles) de etilendiamina y se hace reaccionar como en el Ejemplo 1 anterior.

25

Se recuperan 94 g de un producto de reacción que da el siguiente análisis: N = 1,40 %.

30

1 El nuevo aditivo detergente de esta invención es eficaz  
en una composición de gasolina o de combustible de motores.  
El combustible base para una composición de combustible de  
5 motores está constituido por una mezcla de hidrocarburos que  
hierven en el intervalo de la gasolina, generalmente desde  
90 a 450°F (32 a 232°C) aproximadamente. Este combustible  
base puede estar constituido por parafinas lineales o rami-  
ficadas, cicloparafinas, olefinas e hidrocarburos aromáticos  
y cualquier mezcla de ellos. El combustible base puede deri-  
-10 var de nafta de primera destilación, gasolina polimérica,  
gasolina natural o de hidrocarburos catalítica o térmicamen-  
te craqueados y materiales reformados catalíticamente. La com-  
posición de hidrocarburos y el índice de octano del combusti-  
ble base no son críticos. Puede utilizarse en la práctica de  
15 esta invención cualquier base para combustible de motores con-  
vencional.

En general, el aditivo de la invención se agrega a la  
composición combustible en una proporción minoritaria, es de-  
cir, en una proporción eficaz para comunicar detergencia a  
-20 la gasolina. El aditivo es eficaz en una composición de com-  
bustible de motores en proporciones que oscilan aproximadamen-  
te entre 0,001 y 0,25 % en peso, calculado sobre la composi-  
ción combustible total. Se prefiere emplear concentraciones  
comprendidas aproximadamente entre 0,03 y 0,10 % en peso.

25 Una composición combustible de acuerdo con la inven-  
ción puede contener cualquiera de los aditivos normalmente  
empleados en un combustible de motores. Por ejemplo, el combus-  
tible base puede mezclarse con un compuesto antidetonante,  
tal como plomo-tetraalquilo, v.g. plomo-tetraetilo, plomo-te-  
-30 trametilo o plomo-tetrabutilo y mezclas químicas y físicas de

1 los mismos o con compuestos del tipo de ciclopentadienil-man-  
ganeso-tricarbonilo, generalmente a una concentración de  
0,05 a 4,0 cc aproximadamente por galón (3,78 litros) de ga-  
solina. La composición de combustible para motores también  
5 puede ser reforzada con cualquiera de los aditivos conven-  
cionales conocidos, como aditivos anticongelantes e inhibido-  
res de la corrosión.

10 La eficacia del aditivo de esta invención como deter-  
gente del carburador fué determinada mediante el ensayo de  
detergencia del carburador. Este ensayo se realiza en un mo-  
tor de Chevrolet V-8, montado sobre un soporte, utilizando  
un carburador de 4 cilindros modificado. Los dos cilindros  
secundarios del carburador se cierran herméticamente y la  
alimentación a cada uno de los cilindros primarios se dispone  
15 de manera que pueda introducirse en un cilindro el combusti-  
ble con aditivo y en el otro el combustible base. Los cilin-  
dros primarios del carburador también se modifican de manera  
que dispongan de inserciones desmontables de aluminio en la  
zona de la placa de admisión, para que puedan ser conveniente-  
mente pesados los depósitos formados sobre las inserciones  
20 en esta zona.

25 En el procedimiento diseñado para determinar la efica-  
cia de un combustible con aditivo para eliminar los depósi-  
tos preformados en el carburador, el motor se hace funcionar  
durante un cierto periodo de tiempo, habitualmente 24 a 48  
horas, utilizando el combustible base como alimentación de  
los dos cilindros, haciendo circular los gases del motor has-  
ta una entrada situada en el cuerpo del carburador. Se deter-  
mina y registra el peso de los depósitos sobre ambos mangui-  
30 tos. Después el motor se cicla durante 24 horas más, intro-

1 duciendo en un cilindro un combustible de referencia adecua-  
do que contiene un detergente efectivo, el combustible con  
5 aditivo de la invención en el otro cilindro y los gases del  
motor en la entrada al cuerpo del carburador. Después se re-  
tiran las inserciones del carburador y se pesan para deter-  
minar la diferencia entre el comportamiento de los combusti-  
bles de referencia y de la invención para eliminar los depó-  
sitos preformados.

10 Después de limpiar las inserciones de aluminio, se colo-  
can de nuevo en el carburador y se repite todo el proceso  
invirtiendo los combustibles en el carburador para reducir  
al mínimo las diferencias debidas a la distribución de com-  
bustible y a la construcción de los tambores. Se halla el  
15 promedio de los pesos de los depósitos en las dos operacio-  
nes y la eficacia de la composición combustible en la inven-  
ción se expresa como porcentaje.

20 El combustible base empleado con el aditivo detergente  
de esta invención en los ejemplos siguientes da una gasolina  
de primera calidad con un índice de octano investigación de  
99,9 aproximadamente, conteniendo 3,1 cc de plomo-tetraetilo  
por galón (3,78 litros). Esta gasolina está constituida por  
alrededor de 23,5 % de hidrocarburos aromáticos, 7,5 % de hi-  
drocarburos olefinicos y 69 % de hidrocarburos parafínicos  
y hierve en un intervalo de 90 a 360°F (32 a 182°C).

25 Los resultados de los ensayos de la detergencia en el  
carburador, obtenidos con la composición combustible de esta  
invención, con una composición combustible detergente similar  
y con el combustible base se encuentran en la Tabla I.

1

TABLA I

Ensayo de detergencia del carburador

5

<u>Op.</u>	<u>Composición de combustible aditivo</u>	<u>Eficacia, %</u>
1	Combustible base + 50 PTB del Ejemplo 1	+40
2	Combustible base + 50 PTB del Ejemplo 2	+62
3	Combustible base + 50 PTB del Ejemplo 3	+68
4	Combustible base + 50 PTB del Ejemplo 25	0
5	Combustible base (control)	-10

10

PTB = Libras de aditivo por mil barriles de combustible (50 libras = 22,7 kg).

15

Las Operaciones 1, 2 y 3, que son ilustraciones de una composición de combustible para motores que contiene el producto de reacción de esta invención, es decir, de los Ejemplos 1, 2 y 3, presenta una sorprendente mejora de la detergencia del carburador sobre el combustible base.

20

Se realiza el ensayo de oxidación de oleoducto colonial introduciendo 300 cc de la muestra combustible en un vaso de precipitados de 400 cc y sumergiendo en el mismo una varilla de acero, de 3 3/16" (96,8 mm) de longitud y 1/2" (12,7 mm) de anchura, construida con acero pulimentado ASTM D-655-60. El combustible de ensayo y la varilla de acero se mantienen a 100°F (38°C) durante media hora. Después se añaden 30 cc de agua destilada y el vaso y su contenido se mantienen a 100°F (38°C) durante 3,5 horas. Se saca la varilla y se examina visualmente, estimándose el porcentaje de superficie oxidada. El combustible base utilizado en este ensayo es la composición de combustible para motores antes descrita.

25

30

TABLA II

Ensayo de oxidación en oleoducto colonial

Op.	Composición combustible	Oxidación, %
1	Combustible base (sin inhibidor de la oxidación)	50-100
2	Combustible base + 12,5 PTB del Ej. 1	trazas
3	Combustible base + 5 PTB del Ej. 2	trazas-1
4	Combustible base + 5 PTB del Ej. 4	trazas

(12,5 PTB = 5,57 kg/1000 barriles; 5 PTB = 2,27 kg/1000 barriles).

Los ensayos anteriores demuestran que el aditivo de esta invención presenta una notable eficacia como inhibidor de la oxidación para una composición combustible a base de hidrocarburos ligeros.

El nuevo producto de reacción de esta invención también puede ser empleado eficazmente como aditivo dispersante en un aceite de viscosidad lubricante. Este substrato oleoso puede ser un aceite lubricante mineral, sintético o mineral-sintético mixto. Los substratos oleosos sintéticos adecuados son los aceites a base de éster, polímeros alquilénicos, polímeros del tipo de epóxido de alquileno, alquilbencenos, polifenilos y similares.

Se prefiere emplear el aditivo dispersante en un aceite mineral hidrocarburado. Este substrato oleoso puede ser una base parafínica, una base nafténica o una base parafínica-nafténica mixta, que constituye alrededor del 85 al 95 % de la composición lubricante. La base para aceite lubricante generalmente habrá sido sometida a refino con disolvente, para mejorar su lubricidad y la relación viscosidad/temperatura así como a desparafinaje con disolvente para eliminar los componentes parafínicos y mejorar el punto de fluidez del aceite. En gene-

1 ral, pueden utilizarse en la formulación de los lubricantes  
mejorados de esta invención los aceites lubricantes minerales  
con una viscosidad comprendida entre 50 y 100 SUS a 100°F  
5 (38°C), aunque el intervalo de viscosidad preferido es de  
70 a 300 SUS a 100°F (38°C). Puede emplearse una mezcla de  
aceites minerales de base para formar una base adecuada pa-  
ra aceite de motores monogrado o multigrado.

10 El aditivo dispersante de esta invención fué sometido  
a pruebas de eficacia en composiciones de aceite lubricante  
mineral en el ensayo en banco V-C y en el ensayo en la secuencia V-C.

15 El ensayo en el banco V-C se lleva a cabo calentando  
el aceite de ensayo en mezcla con un hidrocarburo sintético  
y un aceite diluyente a una temperatura fija y durante un  
tiempo determinado. Después de calentar, se mide la turbidez  
de la mezcla resultante. Un bajo porcentaje de turbidez (0-10)  
indica un buen grado de dispersión mientras que los resulta-  
dos elevados (20-100) son propios de aceites con una capaci-  
dad de dispersión cada vez peor.

20 El ensayo en la secuencia V-C está detallado en la  
Publicación Técnica Especial ASTM 315-F. Este proceso se uti-  
liza para evaluar los aceites para cárter en relación con los  
depósitos de lodos y barnices así como su capacidad para man-  
tener la válvula de ventilación positiva del cárter en condi-  
25 ciones de limpieza y funcionamiento apropiado. Se dan unas  
puntuaciones de 0 a 10, donde 10 indica una limpieza absoluta  
y 0 indica la presencia de densos depósitos de lodos y bar-  
nices.

30 Se preparó la Composición A a partir de una base de  
aceite mineral que, cuando se mezcla con otros aditivos, for-  
ma una composición de aceite para motores multigrado SAE-10W40.

1 El aceite mineral de base utilizado presenta las siguientes características:

	Viscosidad (SUS)		Indice de viscosidad	Peso específico	Cenizas	Punto de	S, %
	100°F (38°C)	210°F (99°C)				fluidez, °F (°C)	
5	131	42	98	0,8665	0,001	0,0 (-32)	0,14

Sobre el peso de la composición de aceite lubricante totalmente formulada, incluido el dispersante, la composición

10 A también contiene 0,23 % de calcio en forma de sulfonato cálcico sobrebasificado con carbonato cálcico, 0,15 % de cinc procedente de un ditiófosfato preparado a partir de heptanol y alcohol isopropílico, 0,25 % de dioctildifenilamina, 10 % de una solución oleosa de un copolímero de etileno-propileno con un peso molecular de 20.000 a 50.000 y 0,5 % de un copolímero de metacrilato del tipo de poliéster.

15 La composición B se prepara a partir de dos bases de aceite mineral neutralizadas con disolvente (SNO) para dar una composición de aceite de motores monogrado SAE 30. Las bases de aceite mineral utilizadas son SNO-20 y SNO-40 en una relación ponderal de 4,5:1, respectivamente. Las bases de aceite mineral presentan las siguientes características:

Base de aceite	Viscosidad (SUS)		Indice de viscosidad	Peso específico	Cenizas	Punto de	S, %
	100°F (38°C)	210°F (99°C)				fluidez °F (°C)	
20 SNO-20	335	53,5	95	0,8816	0,002	+10 (-12)	0,29
25 SNO-40	850	77,5	88	0,8939	0,002	+15 (-9)	0,40

30 Calculado sobre el peso de la composición totalmente formulada, la composición B también contiene 0,23 % de calcio como sulfonato cálcico sobrebasificado con carbonato cálcico, 0,15 % de cinc procedente de un ditiófosfato preparado a partir de heptanol y alcohol isopropílico, 0,25 % de dioctildifenilamina, 0,05 % de un depresor del punto de fluidez a base

1 de polimetacrilato y 150 partes por millón de dimetilsilicona como antiespumante.

5 La eficacia de las composiciones de aceites lubricantes de esta invención se pone de manifiesto en los siguientes resultados de los ensayos:

Ensayo en banco V-C (composición oleosa A) :

Producto	% en peso de producto	Ensayo en banco V-C
Ejemplo 1	3,0	3,5
Ejemplo 6	3,0	3,5
10 Ejemplo 10	3,0	9,0
Ejemplo 26	3,0	3,5
Ejemplo 27	3,0	4,0
Ejemplo 28	3,0	3,0
Ejemplo 30	3,0	6,0
15 Ejemplo 31 (térmico)	3,0	10,5

Ensayo en la secuencia V-C (composición oleosa B)

Producto	% en peso de producto	Ensayo en la secuencia V-C <sup>a</sup>		
		L	PB	BP
20 Ejemplo 26	4,0	9,7	8,0	8,2
Ejemplo 29	3,8	9,7	7,8	8,2
Ejemplo 30	4,0	9,5	7,8	8,6

a Los valores indicados son: L - lodos totales, PB - promedio de barniz, BP - barniz en el pistón; los límites mínimos para un aceite de calidad SE son 8,5, 8,0 y 7,9 respectivamente.

25 Los ensayos anteriores indican que la composición oleosa de esta invención que contiene el nuevo producto de reacción de amina - ácido o anhídrido alquenilsuccínico como aditivo dispersante cumple las especificaciones sobre lodos y barni-

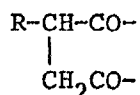
30

1 ces de una composición oleosa para motores eficaz.

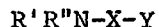
En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento para la obtención de un ácido alquenilsuccinámico o una alquenilsuccinimida, caracterizado porque consiste en hacer reaccionar un compuesto de ácido o anhídrido alquenilsuccínico que contiene un grupo de fórmula:



10 donde R es un radical alquenilo con un peso molecular de 250 a 3000 aproximadamente, con una amina de fórmula:



15 donde R' y R'', que pueden ser iguales o diferentes, son cada uno de ellos hidrógeno o un radical alquilo, aminoalquilo o hidroxialquilo de 1 a 8 átomos de carbono; X es un radical hidrocarburado divalente de 2 a 8 átomos de carbono e Y es hidrógeno, amino, hidroxilo, piperazinoalquilo, morfolinoalquilo o un radical de fórmula  $\text{O}(\text{R}''' \text{O})_x\text{H}$  o  $-\text{NH}(\text{R}''' \text{NH})_x\text{H}$ , donde  
20 R''' es un radical alquileno de 2 o 3 átomos de carbono y x es un número de 1 a 5, siendo la relación molar de dicha amina a dicho ácido o anhídrido succínico superior a 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un  
25 iniciador de radicales libres.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque R es un radical alquenilo con un peso molecular de 500 a 2000 aproximadamente.

30 3. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el compuesto alquenilsuccínico es un

1 anhídrido poliisobutenilsuccínico o un anhídrido polipropeni-  
nilsuccínico.

5 4. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 a 3,  
caracterizado porque la relación molar de dicha amina a dicho  
ácido o anhídrido alquénilsuccínico es de 1,5 a 10 aproxi-  
madamente.

5. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 a 4,  
caracterizado porque el iniciador de radicales libres es un  
peróxido orgánico o un compuesto azo o diazo.

10 6. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 a 5,  
caracterizado porque la amina es etilendiamina, dietilenti-  
amina, tetraetilenpentamina o etanolamina.

15 7. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 a 5,  
caracterizado porque la amina es alcoxilada con 1 a 5 moles  
de óxido de alquileo por mol de amina.

8. Se reivindica por último como objeto sobre el que  
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN  
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN ACIDO ALQUENILSUCCINA  
MICO O UNA ALQUENILSUCCINIMIDA.

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre-  
sente memoria descriptiva que consta de veintisiete páginas  
mecanografiadas.

Madrid 6 junio 1.977  
BERNARDO UNGRIA

P. P.

25

30