

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedida en virtud de la Ley de Patentes de 1984, en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

NUMERO	476.112
FECHA DE PRESENTACION	19-12-1978

A1

PATENTE DE INVENCION 3 MAR. 1979

30 PRIORIDADES:	31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
	77/38367	20-12-1977	Francia

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

64 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE NUEVOS COMPLEJOS BASICOS DE MAGNESIO"

71 SOLICITANTE (S)

SOCIETE ORGIL (R 2549)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

25, quai Paul Doumer, 92408-COURBEVOIE, Francia

72 INVENTOR (ES)

Jean-Pierre TASSARA

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-70.605)

jga

POOR QUALITY

La presente invención tiene por objeto nuevos complejos básicos de magnesio y su aplicación como compuestos intermedios para la fabricación de aditivos detergentes-dispersantes para aceites lubricantes.

5 Es conocido utilizar complejos básicos de magnesio para preparar aditivos dispersantes para aceites lubricantes.

10 Según la patente de los EE.UU. 3.761.411, tales complejos pueden prepararse por reacción de magnesio con metanol anhidro en presencia de un disolvente aromático volátil, y posterior carbonatación de la solución con gas carbónico.

15 El inconveniente de tal procedimiento consiste en que el magnesio es un producto caro y difícil de manejar; además, el magnesio reacciona con el metanol desprendiendo hidrógeno, lo que hace al procedimiento peligroso.

20 La firma solicitante ha encontrado nuevos complejos de magnesio obtenidos a partir de óxido de magnesio, y que pueden emplearse para preparar, de un modo particularmente sencillo, compuestos detergentes-dispersantes oleosolubles.

25 Los nuevos complejos básicos de magnesio, objeto de la invención, se caracterizan porque se obtienen poniendo en suspensión en metanol un compuesto a base de óxido de magnesio "activo", pudiendo alcanzar la cantidad de óxido de magnesio "activo" el 10% en peso de metanol, y sometiendo dicha suspensión a una operación de carbonatación con ayuda de gas carbónico, a una temperatura inferior a 50°C, hasta el final de la absorción del gas carbónico.

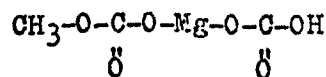
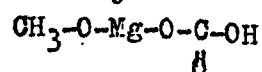
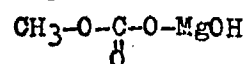
30 En la presente invención, se denominará óxido de

5 magnésio "activo" el óxido de magnesio capaz de reaccionar con el metanol y el gas carbónico, y que, tras la carbonatación, se encuentra completamente disuelto en metanol; este tipo de óxido puede obtenerse por calcinación suave del carbonato básico de magnesio, por ejemplo a una temperatura del orden de 500 a 700°C durante al menos 3 horas; la superficie específica de este tipo de óxido es superior a 80 m<sup>2</sup>/g, y generalmente superior a 100 m<sup>2</sup>/g.

10 Este tipo de óxido, preparado por calcinación suave, se empleará preferiblemente para preparar los nuevos complejos que son objeto de la invención.

15 Sin embargo es posible emplear óxidos de magnesio parcialmente activos que contienen generalmente mas de 50% de óxido de magnesio soluble en metanol después de la carbonatación; tales óxidos pueden obtenerse por calcinación del carbonato básico de magnesio a una temperatura superior a 700°C, y presentan una superficie específica inferior a la de los óxidos "activos". Como tales óxidos no son más que parcialmente solubles en metanol después de la carbonatación, 20 será necesario eliminar la parte insoluble previamente al almacenamiento o al empleo de los complejos que son objeto de la invención.

25 Los nuevos complejos de magnesio objeto de la invención son difíciles de describir con precisión; podrían corresponder a una solución en metanol de una mezcla de los compuestos siguientes:



Los nuevos complejos objeto de la invención se conservan preferiblemente a presión atmosférica en atmósfera de gas carbónico; por problemas de estabilidad, es preferible prepararlos a partir de suspensiones que no contienen más de 8% de óxido de magnesio "activo" en metanol, y más particularmente a partir de suspensiones que contienen de 3 a 7% de óxido de magnesio "activo".

La operación de carbonatación puede realizarse a presión atmosférica o a presión de gas carbónico; para una realización preferible de la invención, la operación citada se efectúa a una presión de gas carbónico comprendida entre 5 y 50 kg/cm<sup>2</sup>, y en general superior a 8 kg/cm<sup>2</sup>.

La presente invención tiene también por objeto la aplicación de dichos complejos básicos de magnesio a la fabricación de aditivos detergentes-dispersantes neutros o sobrealcalinizados para aceites lubricantes.

Como ejemplo, se puede citar la aplicación de dichos complejos a la fabricación de alcoholfenatos eventualmente sulfurados, alcoholbencenosulfonatos, alcoholsalicilatos, alcohol-fosfonatos, alcoholtiofosfonatos..... neutros o sobrealcalinizados, o de alquenilsuccinimidias sobrealcalinizadas que contienen más de 50 átomos de carbono en su cadena de alqueno.

Podrían prepararse detergentes-dispersantes neutros por simple adición de dichos complejos a alcoholfenoles eventualmente sulfurados, a ácidos alcoholbencenosulfónicos, alcoholsalicílicos, alcoholfosfónicos, alcoholtiofosfónicos..... seguida de una descomposición de dichos complejos por vía térmica, arrastre por un gas inerte, hidrólisis.

Igualmente podrían obtenerse detergentes-disper-

santes sobrealcalinizados por simple adición a alcoholfenatos, alcoholbencenosulfonatos, alcohol salicilatos, alcoholfosfonatos, alcoholtiofosfonatos.... neutros o a alquenilsuccinimidas, seguida de una descomposición de dichos complejos por vía térmica, arrastre con un gas inerte, hidrólisis.....

Los complejos citados que son objeto de la invención están muy particularmente adaptados a la preparación de alcoholfenatos eventualmente sulfurados que llevan uno o varios sustituyentes alcoholo de  $C_6-C_{60}$ , preferiblemente de  $C_9-C_{15}$ , alcoholbencenosulfonatos de peso molecular superior a 300, neutros o sobrealcalinizados, y alquenilsuccinimidas sobrealcalinizadas, cuyo radical alquenilo contiene al menos 50 átomos de carbono.

Los alcoholfenatos de magnesio neutros pueden prepararse de un modo particularmente satisfactorio por adición de dichos complejos básicos de magnesio a una solución de alcoholfenol eventualmente sulfurado en el aceite de dilución, destilación del metanol y calentamiento del medio de reacción a unos 150-220°C para eliminar toda traza de productos volátiles; la cantidad de complejo de magnesio a emplear corresponde a alrededor de 1 átomo-gramo de magnesio por 2 grupos OH fenólicos.

Los alcoholfenatos neutros así obtenidos pueden sobrealcalinizarse por adición del complejo básico de magnesio a una temperatura al menos igual a la de destilación del metanol, y posterior calentamiento del medio de reacción a unos 150-220°C para eliminar cualquier traza de productos volátiles; esta operación puede realizarse eventualmente en presencia de alcoholes de punto de ebullición comprendido -

entre 100 y 200°C, tales como isobutanol, hexanol, etil-2-hexanol; la cantidad de complejo a emplear es tal que la relación de número de átomos-gramo de magnesio a dispersar/número de átomos-gramo de magnesio del fenato neutro sea inferior o igual a 4, y preferiblemente comprendida entre 2 y 3.

Los alcoholbencenosulfonatos de magnesio neutros pueden prepararse de modo análogo al descrito anteriormente para los alcoholfenatos neutros a partir de ácido alcoholbencenosulfónico; la cantidad de complejo de magnesio a emplear corresponde a 1 átomo-gramo de magnesio por 2 grupos ácidos sulfónicos; según una variante de dicho procedimiento, se puede introducir el complejo en la solución de ácido sulfónico a la temperatura de destilación del metanol.

Los alcoholbencenosulfonatos de magnesio sobrealcalinizados pueden prepararse de modo análogo al descrito para los alcoholfenatos sobrealcalinizados, a partir de los alcoholbencenosulfonatos de magnesio neutros; la cantidad de complejo de magnesio a emplear es tal que la relación de número de átomos-gramos de magnesio a dispersar/número de átomos-gramo de magnesio del sulfonato neutro sea inferior o igual a 8, y preferiblemente entre 2 y 7. Según una variante de este procedimiento, pueden prepararse alcoholbencenosulfonatos sobrealcalinizados sustituyendo la totalidad parte de los sulfonatos de magnesio neutros por alcoholbencenosulfonatos neutros de calcio o de bario.

Las alquenilsuccinimidas sobrealcalinizadas pueden prepararse por adición de dichos complejos básicos de magnesio a una solución de alquenilsuccinimida en aceite de dilución, en presencia de un alcohol de punto de ebullición comprendido entre 100 y 200°C, y eventualmente adición de agua

para dispersar las eventuales partículas de gel que puedan formarse, y calentamiento del medio de reacción a 180-220°C a 20 mm de mercurio para eliminar los productos volátiles; la cantidad de complejo de magnesio a emplear corresponde a una relación del número de átomos-gramo de magnesio a dispersar/número de átomos-gramo de nitrógeno de alquenilsuccinimida inferior ó igual a 3, y preferiblemente comprendida entre 1 y 2.

Los ejemplos que siguen se dan como indicativos y no pueden considerarse como una limitación del alcance y el espíritu de la invención.

Ejemplo 1. Preparación de complejo a partir de óxido de magnesio activo.

- Preparación del óxido de magnesio activo A

Se calcinan durante 7 horas a 500°C, 496 g de carbonato de magnesio básico que corresponde a la fórmula aproximada  $(Mg CO_3)_4, Mg(OH)_2, 5 H_2O$ ; se obtienen 215 g de un óxido de magnesio A cuya superficie específica es de 125 -  $m^2/g$ .

- carbonatación

a) 2 g del óxido de magnesio A se ponen en suspensión en 60 g de metanol y se carbonatan a 25°C. La absorción de gas carbónico cesa al cabo de 100 horas; la solución obtenida es perfectamente transparente.

b) 18 g del óxido de magnesio A se ponen en suspensión en 470 g de metanol y se carbonatan a una presión de gas carbónico mantenida entre 10 y 11  $kg/cm^2$ ; la exotermicidad de la reacción hace pasar la temperatura de la mezcla de 22°C a 36°C. Al cabo de 4 h de reacción, la absorción de  $CO_2$  cesa y la mezcla es perfectamente transparente.

La mezcla se realiza por expansión a presión atmosférica y puede conservarse después en un recipiente herético indefinidamente.

La mezcla preparada contiene 2% en peso de magnesio.

5

Ejemplo 2. Preparación de complejo a partir de óxido de magnesio activo del comercio.

Se ponen en suspensión 18 g de Maglite DE comercializado por Merck, cuya superficie específica es de 140 m<sup>2</sup>/g, en 470 g de metanol, y después se carbonata a temperatura ambiente a una presión de CO<sub>2</sub> mantenida entre 10 y 11 kg/cm<sup>2</sup>. Se obtiene una disolución transparente al cabo de tres horas. El complejo obtenido contiene 2% de magnesio.

10

Ejemplo 3. Preparación de complejo a partir de óxido de magnesio activo del comercio.

15

Se ponen en suspensión 18 g de Ferrumag 170, comercializado por Rhône-Poulenc, cuya superficie específica es de 170 m<sup>2</sup>/g y que contiene más de 5% de Mg(OH)<sub>2</sub>, en 470 g de metanol, y después se carbonatan a temperatura ambiente a una presión de CO<sub>2</sub> mantenida entre 10 y 11 kg/cm<sup>2</sup>. Al cabo de 6 horas se obtiene una solución que contiene 2,6 g de sólidos constituidos especialmente por hidróxido de magnesio, que se eliminan por filtración o centrifugación.

20

El complejo obtenido contiene 1,85% de magnesio.

25

Ejemplo 4. Preparación de complejo a partir de óxido de magnesio parcialmente activo.

Se ponen en suspensión 18 g de óxido de magnesio de superficie específica de 25 m<sup>2</sup>/g, obtenido por calcinación a 1000°C de carbonato de magnesio básico, en 470 g de metanol.

30

09019

Se carbonata a temperatura ambiente a una presión de gas carbónico mantenida entre 10 y 11 kg/cm<sup>2</sup> durante 7 horas; se obtiene una solución que contiene 7,5 g de sólidos, que pueden eliminarse por filtración o centrifugación.

5 El complejo obtenido contiene 1% de magnesio.

Ejemplo 5. Preparación de complejo a partir de óxido de magnesio activo del comercio.

Se ponen en suspensión 37 g de Maglite DE en 470 g de metanol, y después se carbonatan a temperatura ambiente a una presión de CO<sub>2</sub> mantenida entre 10 y 11 kg/cm<sup>2</sup>.

10

Se obtiene una solución transparente al cabo de 4 horas de reacción. El complejo obtenido contiene 4% en peso de magnesio.

Ejemplo 6. Preparación de un alcoholifenato neutro de magnesio sulfurado.

15

En un matraz de 1 litro, provisto de un sistema de agitación, una cabeza de destilación, un embudo de adición y una sonda termométrica, se introducen:

- 144 g de p-dodecilfenol sulfurado (o sea alrededor de 0,5 grupos OH fenólicos) que contienen 5,7% de azufre,

20

- 100 g de aceite 100 N como aceite de dilución.

El equipo se pone eventualmente bajo barrido con CO<sub>2</sub> y después se descargan en 1 hora con agitación y a temperatura ambiente 300 g de complejo de magnesio preparado en el ejemplo 1b).

25

El metanol se destila al final de la adición del complejo, y después la mezcla se calienta hasta 180°C para eliminar cualquier traza de productos volátiles.

Se obtienen así 250 g de alcoholifenato de magnesio

neutro que contiene 2,4% de magnesio.

Ejemplo 7. Preparación de un alcoholfenato de magnesio sobrealcalinizado.

5 El producto neutro obtenido en el Ejemplo 6 se mantiene entre 70 y 80°C, y después se añaden en 2 horas - 300 g de complejo de magnesio preparado en el ejemplo 1b).

El metanol destila a medida que se añade el reactivo.

10 Una vez terminada la adición, el producto se calienta durante 1 hora a 180°C para eliminar cualquier traza de productos volátiles.

Se obtienen así 260 g de un producto bruto brillante y flúido que puede filtrarse fácilmente con ayuda de 18g de aceite y una tierra de filtración.

15 Se obtiene entonces 257 g de producto final que contiene 4,2% de magnesio y 3,3% de CO<sub>2</sub>.

20 Teniendo en cuenta los 18 g de aceite de filtración y los 18 g de producto acabado que quedan absorbidos - sobre la torta de filtración, se comprueba que el 96% del - magnesio arrastrado se encuentra en el producto final.

Ejemplo 8. Preparación de un alcoholfenato de magnesio sulfurado y sobrealcalinizado.

Se prepara como en el ejemplo 6 un alcoholfenato neutro a partir de

- 25
- 144 g de p-dodecilfenol sulfurado.
  - 200 g de aceite 100 N (en lugar de 100 g), y
  - 300 g de complejo preparado en el ejemplo 1b).

Se obtienen 350 g de fenato neutro, a los que se añaden 150 g de n-hexanol.

30 Se mantiene la temperatura entre 70 y 80°C y des

pués se introducen en 4 h. 900 g de complejo preparado en el ejemplo 1b).

Se destila bajo vacío (20 mm de Hg) durante 1 hora a 180°C para eliminar los productos volátiles.

5 Se obtienen 421 g de un producto brillante y fluido que se filtra con ayuda de 30 g de aceite y de una tierra de filtración.

10 Se recuperan luego 430 g de producto acabado que contiene 5% de magnesio, 4% de CO<sub>2</sub> y que tiene una TBN de 230 mg.

Teniendo en cuenta los 30 g de aceite de filtración y los 20 g de producto acabado que quedan sobre la torta de filtración, se comprueba que el 94% del magnesio se encuentra en el producto acabado.

15 Ejemplo 9.

Preparación de un alcoholbenceno sulfonato de magnesio neutro.

20 En un matraz de 1 litro, provisto de un sistema de agitación, un embudo de adición, una cabeza de destilación y una sonda termométrica, se introducen:

- 260 g de ácido alcoholbencenosulfónico AS 157 - comercializado por ESSO, de peso molecular medio 465 g - (ASTM D 855) y que tiene un índice de acidez de 85 mg de - KOH/g.

25 - 140 g de aceite 100 N.

Se añaden en 30 minutos 125 mg de complejo de magnesio preparado en el ejemplo 5 y que contienen 4% de magnesio, y la temperatura del medio pasa de 20 a 45°C.

Una vez que la adición del complejo se ha terminado, se calienta la mezcla hasta 140°C para eliminar el meta

anol y el agua procedente de la neutralización del ácido sulfónico.

Se obtienen así 405 g de alcoholbencenosulfonato neutro de magnesio que contiene 1,2% de magnesio.

5 Ejemplo 10. Preparación de un alcoholbenceno sulfonato de magnesio sobrealcalinizado.

Se añaden a la mezcla preparada en el ejemplo 9, 200 g de etil-2-hexanol y se ajusta la temperatura del medio a 70-80°C.

10 Se introducen después en 3 horas 500 g de complejo de magnesio preparado en el ejemplo 5.

Una vez terminada la adición del complejo, se calienta la mezcla hasta 180°C y a 20 mm de mercurio para eliminar los alcoholes presentes en el medio.

15 Se obtienen así 450 g de producto bruto que se filtran con ayuda de 20 g de aceite y 20 g de tierra de filtración; se recuperan así 450 g de producto final pardo claro y brillante, que contiene 5,2% de magnesio y 5,5% de CO<sub>2</sub>.

20 Ejemplo 11. Preparación de un alcoholbenceno sulfonato de magnesio sobrealcalinizado.

Se añaden 201 g de n-hexanol a 204 g de una solución en aceite de dilución de alrededor del 50% de alcoholbenceno sulfonato de calcio neutro que contiene 2,3 de calcio.

25 La mezcla se mantiene a 70-80°C y se le añaden en 2 h 300 g de complejo de magnesio preparado en el ejemplo 5.

Una vez terminada la adición de complejo, se calienta la mezcla a 180°C a una presión de 20 mm de mercurio para eliminar los alcoholes presentes en el medio.

30 Se obtienen así 230 g de producto bruto que se fil  
09019

tran sobre una tierra de filtración con ayuda de 40 g de aceite.

Se obtienen 250 g de producto que contiene 1,93% de calcio, 4,35% de magnesio y 6% de CO<sub>2</sub>.

5 Teniendo en cuenta que se han añadido 40 g de aceite para la filtración y que 20 g de producto quedan absorbidos sobre la torta de filtración, se comprueba que el 98% del magnesio se ha dispersado en el producto.

10 Ejemplo 12. Preparación de una alquenilsuccinimida sobrealcalinizada.

En un matraz de 1 litro, provisto de un sistema de agitación, un embudo de adición, una cabeza de destilación y una sonda termométrica, se introducen:

15 - 200 g de una solución al 1,5% de nitrógeno de una bis(poliisobutenil-succinimida) en 50% de aceite de dilución, succinimida derivada de trietilentetraamina y un anhídrido poliisobutenil-succínico de índice de acidez 74, obtenido por condensación de anhídrido maleico y un poliisobuteno de peso molecular cercano a 1000,

20 - 100 g de n-hexanol.

Se mantiene la temperatura entre 70 y 80°C y se introducen en 1 hora 190 g de complejo de magnesio preparado en el ejemplo 1 b), y después se añaden 30 g de agua en 10 minutos una vez terminada la adición del complejo.

25 Se lleva después la mezcla a 180°C y a 20 mm de mercurio para eliminar el metanol que queda, el agua y el n-hexanol.

Se obtienen así 210 g de un producto brillante exento de geles o de sedimentos, que contiene 1,8% de magnesio y que tiene una alcalinidad de 105 mg de KOH/g.

REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Procedimiento de obtención de nuevos complejos básicos de magnesio, caracterizado por poner en suspensión en metanol un compuesto a base de óxido de magnesio "activo", en una cantidad que no excede del 10% en peso de óxido de magnesio "activo" con relación al metanol, y someter dicha suspensión a una operación de carbonatación con ayuda de gas carbónico a una temperatura inferior a 50°C -  
15 hasta el final de la absorción del gas carbónico.

20 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho compuesto a base de óxido de magnesio "activo" empleado es un óxido de magnesio de superficie específica superior a 80 m<sup>2</sup>/g.

25 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque dicho compuesto a base de óxido de magnesio "activo" empleado es un óxido de magnesio de superficie específica superior a 100 m<sup>2</sup>/g.

30 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho compuesto a base de óxido de magnesio "activo" contiene más de 50% en peso de óxido de magnesio "activo".

5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque la cantidad de óxido de magnesio "activo" empleada no excede del 8% en peso

con relación al metanol.

5 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque la cantidad de óxido de magnesio "activo" empleada está comprendida entre 3 y 7% del peso de metanol.

7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la operación de carbonatación se efectúa a una presión de gas carbónico comprendida entre 5 y 50 kg/cm<sup>2</sup>.

10 8ª.- "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE NUEVOS COMPLEJOS BASICOS DE MAGNESIO".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 23.FEB.1979

P.A.

20 Alberto de Eizaburu  
Por Poder

25

30  
09019  
LCP/.