

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(19) ES (21) (22)	(11) NUMERO 489.289	(10) A1
	FECHA DE PRESENTACION 7.3.1980	

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

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 79-06060	(32) FECHA 9.3.1979	(33) PAIS Francia
--	------------------------	----------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C10M 1/20, C10M 1/38	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(54) TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE ALCOHILFENATOS DE MAGNESIO"

(71) SOLICITANTE (S)
SOCIÉTÉ OROGIL (R 2698)

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-74.048)

MTS/

El presente invento tiene por objeto un procedimiento de preparación de alcoholifenatos de magnesio, los productos obtenidos según el procedimiento y la aplicación de dichos productos como aditivos detergentes-dispersantes para aceites lubricantes.

Se sabe según las patentes de EE.UU. N° 3.718.589 y 3.932.289 preparar alcoholifenatos de magnesio a partir de alcoholifenoles, utilizando alcoholatos de magnesio carbonatados como agentes de neutralización o de sobrealcalinización. Dichos procedimientos son costosos y delicados por el hecho de que los alcoholatos de magnesio carbonatados se preparan a partir de magnesio metálico.

Se sabe igualmente según la patente francesa N° 2.277.145 preparar alcoholifenatos de magnesio por carbonatación de una mezcla que contiene un alcoholifenol eventualmente sulfurado, un ácido sulfónico, un alcohol, hidróxido de magnesio o magnesia activa así como un promotor del tipo sal de amonio de ácido carboxílico.

Dicho procedimiento no emplea un alcoholifenol sólo sino una mezcla de alcoholifenol-ácido sulfónico más fácil de neutralizar y necesita la presencia de un promotor.

La Sociedad solicitante ha encontrado un procedimiento que permite preparar alcoholifenatos de magnesio utilizando un alcoholifenol sólo (es decir no una mezcla con un ácido sulfónico), magnesia activa y que no necesita el empleo de un promotor.

El procedimiento de preparación de alcoholifenatos de magnesio, que es el objeto del invento, se caracteriza porque:

1) Se prepara una suspensión de óxido de magne-

sio "activo" en metanol, pudiendo contener dicha suspensión hasta 10% en peso de óxido de magnesio "activo" en relación al peso del metanol.

2) Se pone en contacto dicha suspensión con una mezcla que contiene:

- un alcoholfenol que contiene uno o varios sustituyentes alcoholilos de C_6-C_{60} ,
- un aceite de dilución.
- un alcohol pesado de punto de ebullición comprendido entre 100 y 200°C, estando comprendida la relación número de moles de óxido de magnesio "activo" /número de restos OH fenólicos entre 0,25 y 2, estando comprendida la cantidad de aceite de dilución entre 0 y 140% en peso con relación al peso del alcoholfenol y estando comprendida la relación molar alcohol pesado/óxido de magnesio "activo" entre 0 y 4, siendo dicha relación molar al menos 1,2 cuando la relación número de moles de óxido de magnesio "activo"/número de restos OH fenólicos es superior a 0,75.

3) Y se carbonata bajo presión el medio obtenido con ayuda de gas carbónico.

Para una buena realización del procedimiento, se emplearán preferiblemente:

- de 5 a 10% en peso de óxido de magnesio "activo" con relación al peso del metanol,
- una relación número de moles de óxido de magnesio "activo"/número de restos OH fenólicos comprendida entre 0,5 y 1,
- de 20 a 75% en peso de aceite de dilución con relación al peso de alcoholfenol.
- una relación molar alcohol pesado/óxido de mag-

nesio "activo" de al menos 1,5 cuando la relación número de moles de óxido de magnesio "activo"/número de restos OH fenólicos es superior a 0,75; y se realizará la operación de carbonatación durante al menos 4 horas bajo una presión comprendida entre 3 y 30 kg/cm², más particularmente entre 5 y 15 kg/cm², con una cantidad de CO₂ correspondiente, a lo sumo o al menos alrededor de 30% en peso, que pueda ser completamente absorbida por el medio; en general esta cantidad de CO₂ corresponderá sensiblemente a la que pueda ser completamente absorbida.

Se designa por óxido de magnesio "activo", el óxido de magnesio que pueda 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 m²/g y generalmente superior a 100 m²/g.

Se designa por alcoholfenol tanto los alcoholfenoles no sulfurados como los alcoholfenoles sulfurados. Entre los alcoholfenoles que pueden emplearse se pueden citar los que llevan uno o varios sustituyentes de C₉-C₁₅, en particular los nonil, decil, dodecil, y tetradecil-fenoles, eventualmente sulfurados.

Entre los aceites de dilución que pueden emplearse, se pueden citar preferiblemente los aceites parafínicos tales como aceite 100 Neutral; los aceites nafténicos o mezclas que puedan igualmente convenir.

Entre los alcoholes pesados que pueden emplearse se pueden citar preferiblemente isobutanol, hexanol o etil-2-hexanol.

La operación de puesta en suspensión del óxido de

magnesio "activo" en metanol se efectúa favorablemente a temperatura ordinaria. Las operaciones de puesta en contacto y de carbonatación pueden realizarse a una temperatura comprendida entre 0 y 40°C, preferiblemente entre 15 y 30°C.

5

Las operaciones antes descritas pueden ser seguidas eventualmente por una operación de tratamiento con agua, en particular cuando se ha empleado una relación número de moles de óxido de magnesio "activo"/número de restos OH fenólicos superior a 1 y si se busca disminuir la viscosidad del producto obtenido. Este tratamiento con agua puede realizarse de una manera clásica con ayuda de 1 a 2 moles de agua por mol de óxido de magnesio "activo" considerado.

10

El presente invento tiene igualmente por objeto los alcohilfenatos de magnesio obtenidos según el procedimiento y su variante antes descrita, así como la aplicación de dichos alcohilfenatos como aditivos detergentes-dispersantes para aceites lubricantes. La cantidad de alcohilfenatos que ha de añadirse en los aceites para un motor de gasolina es generalmente del orden de 1 a 4% en peso; la cantidad que hay que añadir en los aceites para motor diesel es generalmente del orden de 1 a 8% en peso.

15

20

Los aceites lubricantes que se pueden así mejorar 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 polímeros de alcohileno, polímeros del tipo óxido de alcohileno y sus derivados, comprendiendo los polímeros de óxido de alcohileno

30

5 preparados polimerizando óxido de alcoholeno en presencia de agua o de alcoholes, por ejemplo alcohol etílico, los ésteres de ácidos dicarboxílicos, ésteres líquidos de ácidos líquidos de ácidos de fósforo, alcoholbencenos y dialcoholbencenos, polifenilos, alcoholbifenil-éteres, polímeros de silicio.

10 Pueden igualmente estar presentes aditivos suplementarios en dichos aceites lubricantes junto con los detergentes-dispersantes obtenidos según el procedimiento del invento; se pueden citar por ejemplo aditivos anti-oxidantes, anti-corrosión, aditivos dispersantes sin cenizas...

Los ejemplos siguientes se dan como indicativos y no pueden considerarse como que limitan el alcance ni el espíritu del invento.

15 Ejemplo 1

El alcoholfenol utilizado es paradodecil-fenol presulfurado (A) que contiene 11,5% de azufre (obtenido por sulfuración en azufre).

20 El óxido de magnesio "activo" (B) utilizado presenta una superficie específica de $145 \text{ m}^2/\text{g}$ y una pureza en MgO del 90%.

La relación molar MgO/OH fenólico utilizada es 0,5.

25 La cantidad de MgO activo es del 9% con relación al metanol.

La cantidad de aceite de dilución es 68,3% con relación a alcoholfenol.

30 En un reactor de 1 litro resistente a presiones de $35 \text{ kg}/\text{cm}^2$ y equipado de un sistema de agitación, se cargan:

- 146 g de paradodecil-fenol-sulfurado (A) (es decir aproximadamente 0,5 moles de OH fenólico)

- 100 g de aceite 100 Neutral de dilución

5 Se prepara separadamente una suspensión de 11 g del óxido de magnesio activo (B) (es decir 0,25 moles) en 120 g de metanol y se añade esta suspensión a la mezcla anterior.

10 La mezcla así obtenida se carbonata luego a 20°C con agitación introduciendo en el reactor anhídrido carbónico bajo una presión de 10 kg/cm² durante 8 horas.

Al cabo de este tiempo el aparato se vuelve a la presión atmosférica y el metanol se elimina por destilación elevando progresivamente la temperatura hasta 180°C.

15 Se obtienen así 260 g de un alcoholfenato de magnesio exento de sedimentos que contiene 2,3% de magnesio, 2% de CO₂, cuyo índice de sobrealcalinización aparente es igual a 1 y que presenta un IBT de 110 mg de KOH/g (índice básico total- norma ASTM D 2896).

Ejemplo 2 (comparativo)

20 Se repite el Ejemplo 1 pero sin preparar previamente la suspensión de óxido de magnesio en metanol y cargando todos los constituyentes de la mezcla sin precauciones particulares.

25 Después de 8 horas de carbonatación bajo 10 kg/cm² de presión y después de eliminación del metanol se obtiene una mezcla que contiene incluso en suspensión la casi totalidad del óxido de magnesio cargado lo que hace el producto infiltrable.

Ejemplo 3

30 Se realiza la operación descrita en el Ejemplo 1)

13030

en presencia de una cantidad de MgO "activo" que corresponde al 5% en peso del metanol.

La suspensión de MgO "activo" está constituida así por 11 g de MgO activo (es decir 0,25 mol) en 220 g de metanol.

Se obtienen 270 g de alcoholifenato sulfurado de magnesio que presenta un IBT de 90 mg, conteniendo 2% de magnesio y 1,8% de CO₂.

Ejemplo 4

- 10 - Relación molar MgO activo/OH fenólico utilizada: 1
- Cantidad de MgO activo: 8,8% con relación al peso del metanol
- Cantidad de aceite de dilución: 68,3% con relación al alcoholifenol
- 15 - Relación molar hexanol/MgO activo: 3

Se cargan:

- 146 g de paradodecil-fenol sulfurizado (A) (es decir aproximadamente 0,5 moles de OH fenólico).
- 100 g de aceite 100 Neutral de dilución
- 20 - 150 g de n-hexanol

Se prepara una suspensión de 22 g de óxido de magnesio activo (B) (es decir 0,5 mol) en 250 g de metanol y se añade esta suspensión a la mezcla anterior.

Se carbonata la mezcla durante 10 horas a temperatura ambiente bajo una presión de 10 kg/cm² de anhídrido carbónico.

Al cabo de este tiempo la mezcla se vuelve a la presión atmosférica y los alcoholes se eliminan por destilación calentando el producto hasta 180°C bajo vacío para eliminar el hexanol.

30

13030

Se obtienen así 270 g de producto bruto que se filtra sobre 20 g de tierra de filtración con ayuda de 20 g de aceite 100 Neutral suplementario.

5 Se recuperan así 270 g de producto acabado que presenta un IBT de 170 mg y que contiene: 3,7% de magnesio y 3,5% de CO₂ mientras que 20 g de producto bruto quedan absorbidos sobre la torta de filtración.

Ejemplo 5

- 10 - Relación molar MgO activo/OH fenólico: 0,85
- Relación molar hexanol/MgO activo: 1,5
- Cantidad de MgO activo: 8,6% con relación al peso del metanol
- Cantidad de aceite de dilución: 68,3% con relación al alcoholfenol.

15 Se cargan:

- 146 g de paradodecil-fenol sulfurado (A) (es decir aproximadamente 0,5 mol) de OH fenólico.
- 100 g de aceite 100 Neutral de dilución
- 65 g de n- hexanol.

20 Se prepara una suspensión de 19 g de óxido de magnesio activo (B) (es decir 0,425 mol) en 220 g de metanol y se añade esta suspensión a la mezcla anterior.

25 La mezcla se carbonata durante 10 horas a temperatura ambiente bajo una presión de 12 kg/cm² de anhídrido carbónico.

Se vuelve a la presión atmosférica, se destilan los productos volátiles calentando hasta 180°C bajo vacío.

30 Se recuperan 270 g de producto bruto que se filtra sobre 20 g de tierra de filtración con ayuda de 20 g de aceite de dilución suplementario.

Se obtienen así 273 g de producto acabado que presenta un IBT de 160 mg y que contiene 3,4% de magnesio y 3% de CO₂.

Ejemplo 6

5

- Relación molar MgO activo/OH fenólico; 0,5
- Cantidad de MgO activo: 8,66% con relación al peso de metanol
- Cantidad de aceite de dilución: 45,5% con relación al alcoholfenol.

10

Se cargan:

- 176 g de paradodecil-fenol sulfurado (A) (es decir aproximadamente 0,6 moles de OH fenólico)
- 80 g de aceite 100 Neutral de dilución.

15

Se prepara una suspensión de 13 g de óxido de magnesio activo B (es decir 0,3 mol) en 150 g de metanol y se añade esta suspensión a la mezcla anterior.

La mezcla resultante se carbonata durante 8 horas a temperatura ambiente bajo una presión de 12 kg/cm² de anhídrido carbónico.

20

Se vuelve a la presión atmosférica, se destila el metanol y se recuperan así 278 g de un producto bruto que se filtra con ayuda de 20 g de tierra y 20 g de aceite.

25

Se recuperan 276 g de alcoholfenato de magnesio que presenta un IBT de 110 mg y que contiene 2,3% de magnesio y 1,9% de CO₂.

- REIVINDICACIONES -

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:

5
10
15
20
25

1ª.- Procedimiento de preparación de alcoholfenatos de magnesio, caracterizado porque: a) se prepara una suspensión de óxido de magnesio "activo" en metanol, conteniendo dicha suspensión hasta 10% en peso de óxido de magnesio "activo" con relación al peso del metanol, b) se pone en contacto dicha suspensión con una mezcla que contiene: un alcoholfenol que lleva uno o varios sustituyentes alcoholilos de C_6-C_{60} , un aceite de dilución, un alcohol pesado de punto de ebullición comprendido entre 100 y 200°C, estando comprendida la relación número de moles de óxido de magnesio "activo"/número de restos OH fenólicos entre 0,25 y 2, estando comprendida la cantidad de aceite de dilución entre 0 y 140% en peso con relación al peso de alcoholfenol y estando comprendida la relación molar alcohol pesado/óxido de magnesio "activo" entre 0 y 4, siendo dicha relación molar de al menos 1,2 cuando la relación del número de moles de óxido de magnesio "activo"/número de restos OH fenólicos es superior a 0,75, c) y se carbonata bajo presión el medio obtenido con ayuda de gas carbónico.

30

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se emplean: de 5 a 10% en peso de óxido de magnesio "activo" con relación al peso de metanol, una relación número de moles de óxido de magnesio "activo"/

número de restos OH fenólicos comprendida entre 0,5 y 1, de 20 a 75% en peso de aceite de dilución con relación al peso de alcoholfenol, una relación molar alcohol pesado/óxido de magnesio "activo" de al menos 1,5 cuando la relación número de moles de óxido de magnesio "activo"/número de restos OH fenólicos es superior a 0,75; y porque se realiza la operación de carbonatación con una cantidad de CO₂ correspondiente, a lo sumo o al menos alrededor de 30% en peso, a la que puede ser completamente absorbida por el medio.

3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a o 2^a, caracterizado porque la operación de carbonatación se realiza durante al menos cuatro horas a una presión comprendida entre 3 y 30 kg/cm² y a una temperatura comprendida entre 0 y 40°C.

4^a.- Procedimiento según la reivindicación 3^a, caracterizado porque la operación de carbonatación se realiza a una presión comprendida entre 5 y 15 kg/cm², a una temperatura comprendida entre 15 y 30°C y con una cantidad de CO₂ correspondiente sensiblemente a la que puede ser completamente absorbida.

5^a.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los alcoholfenoles empleados llevan uno o varios sustituyentes alcoholes de C₉-C₁₅ y están sulfurados o no.

6^a.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el alcohol pesado empleado es isobutanol, hexanol o étil-2-hexanol.

7^a.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la opera-

5 ción de carbonatación va seguida por un tratamiento con 1 a 2 moles de agua por mol de óxido de magnesio "activo" considerado cuando la relación número de moles de óxido de magnesio "activo"/número de restos OH fenólicos es superior a 1.

8ª.- PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE ALCOHILFENATOS DE MAGNESIO.

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

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

Madrid, 27. MAR 1980

P.A.

15 **Alberto de Elizaburu**
Por Poderes 