

-6 JUN 1961

P. 21.063.-

A 55381  
Case 24.252 AMS(AMS)



266737

266737

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E     D E     I N V E N C I O N

formulada el 19 de Abril de 1961, con el número 266.737

en

E S P A Ñ A

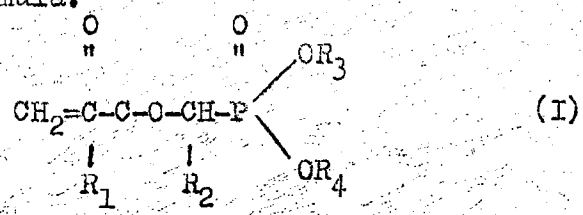
por VEINTE años

a nombre de ROHM & HAAS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 222 West Washington Square, Filadelfia, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN HOMOPOLIMERO O COPOLIMERO DE UN ACRILATO O METACRILATO DE DIALCOHILIO SUPERIOR"

Esta invención se refiere a un homopolímero o copolímero de un metacrilato o acrilato de dialcoholo elevado, que se caracteriza por el hecho de que dicho homopolímero, deriva de un compuesto de la fórmula:

5



en la cual R<sub>1</sub> es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo

10

R<sub>2</sub> es un grupo alcoholo, que tiene 1-8 átomos de car-

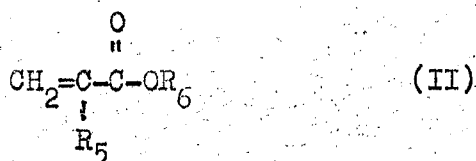
266737



bono, y

$R_3$  y  $R_4$  es, cada uno de ellos, un grupo alcohol, que tiene 2-18 átomos de carbono, con la condición de que el número total de átomos de carbono en  $R_2 + R_3 + R_4$  sea por lo menos de 12,

y dicho copolímero deriva de una mezcla de 5% - 95% en peso de un compuesto de la fórmula (I), y 95%-5% en peso de por lo menos un compuesto de la fórmula:



en la cual  $R_5$  es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y

$R_6$  es un grupo alcohol, que tiene 1-18 átomos de carbono.

La invención cubre también una composición de aceite lubricante, caracterizado por el hecho de que comprende un material de base de aceite lubricante y, como aditivo para el, un homopolímero o un copolímero de un metacrilato o acrilato de dialcohol elevado, como se definió anteriormente.

Sorprendentemente, ha sido ahora descubierto que tales polímeros y copolímeros son solubles en aceite y proporcionan valiosas propiedades al utilizarlos como aditivos en las composiciones de aceite lubricante. Las composiciones de aceite lubricante, que contienen tales polímeros y copolímeros solubles en aceite, tienen un número de valiosas propiedades que no se encuentran en el material de aceite original, como depresión del punto de vertido, mejora del índice de viscosidad y propiedades de resistencia al desgaste.

Los polímeros de ésta invención, se preparan a partir de esterres, que contienen fósforo, de la fórmula (I) definida an-

266737



teriormente, por calentamiento del éster en presencia de un catalizador de la polimerización, que genera radicales libres.

Los copolímeros se preparan por copolimerización, en las mismas condiciones, de una mezcla de 5-95% en peso de un éster de la fórmula (I), y 95-5% en peso de, por lo menos, un compuesto de la fórmula (II) como se definió anteriormente.

Los siguientes ejemplos ilustran la preparación de los nuevos homopolímeros y copolímeros.

#### Ejemplo 1

##### Preparación de homopolímeros en masa

A.- Se polimerizaron a 60°C, 3 g. de metacrilato de 1-di-(2-etilhexil)fosfonoetilo, que contiene 0,003 g. de 2,2'-azo-bis-isobutironitrilo, transformándose en un sólido blando de aspecto de caucho.

B.- Tres gramos de metacrilato de 1-dibutilfosfono-2-etilhexilo, conteniendo 0,003 g. de 2,2'-azo-bis-isobutironitrilo, se polimerizaron a 60°C, en un jarabe muy viscoso, el cual se disolvió rápidamente en disolventes constituidos por hidrocarburos.

C.- Tres gramos de metacrilato de 1-di-(2-etilhexil)fosfono-2-etilhexilo, conteniendo 0,003 g. de 2,2'-azo-bis-isobutironitrilo, se polimerizaron a 60°C, dando un aceite viscoso, el cual se disolvió rápidamente en disolventes constituidos por hidrocarburos.

#### Ejemplo 2

##### Preparación de homopolímero en solución.

Se equipó un matraz de 500 cc., de fondo redondo y provisto de tres bocas, con un tubo de entrada de gas, un conden-



266737

sador, un agitador de vidrio de tipo circular y un embudo de adición. Se hizo circular nitrógeno por el sistema, y se mantuvo el baño que rodeaba el recipiente de reacción, a una temperatura inicial de 100°C. Con el recipiente de reacción a esta temperatura, se añadió al matraz una mezcla consistente en 10 partes de metacrilato de 1-di-(2-etilhexil)fosfeno-2-etilhexilo, 3 partes de tolueno y 0,04 partes de 2,2'-azo-bis-isobutironitrilo (10% de ingrediente activo en tolueno). La temperatura del baño se hizo descender a 84°C durante las 2,67 horas siguientes, y se mantuvo en adelante, a 82-83°C. Las adiciones de 0,02 partes de 2,2'-azo-bis-isobutironitrilo (10% de ingrediente activo en tolueno) en 1 parte de tolueno, se efectuaron respectivamente a las 2,67, 3,33, 4,00, 4,67, y 5,33 horas. La reacción se terminó al cabo de 6,5 horas. La solución toluénica resultante, contenía un 23,3% de homopolímeros.

Las mezclas de la anterior solución de homopolímero con un aceite base (un 170 Mid-continent Neutral extraído con disolvente), se prepararon con un contenido de 0,05% a 1,61% del homopolímero. Las composiciones lubricantes resultantes, se evaluaron como agentes de antifricción en el Shell Four-Ball Wear Tester, con los siguientes resultados:

Condiciones: Velocidad 600 rpm.  
Temperatura 75°C.  
Tiempo 1 hora

% de polímero en la composición lubricante	Diámetro de la huella, mm.	
	10 Kg.	40 Kg.
Aceite base	0,62	0,83
0,05	-	0,53
0,10	-	0,40
0,20	0,28	0,40
0,80	-	0,46
1,61	-	0,53



266737

Ejemplo 3

Preparación de copolímeros

5 A.- Dos gramos de metacrilato de 1-di-(2-etilhexil)fos-  
fonoetilo, 18 g. de metacrilato de metilo y 0,02 g. de 2,2'-  
azo-bis-isobutironitrilo, se mezclaron cuidadosamente y se in-  
trodujeron en un pequeño frasco de vidrio sumergido en un ba-  
ño de aceite a 60°C. Después de 48 horas, se sacó el frasco  
y se comprobó que su contenido consistía en un plástico trans-  
10 parente, amarillo pálido, que tenía un valor de dureza Barcol  
de 25.

B.- Se siguió el procedimiento del ejemplo 2, en el cual  
la carga de monómeros consistía en una mezcla de 2 partes de  
metacrilato de 1-di-(2-etilhexil)fosfonoetilo y 8 partes de  
15 metacrilato de laurilo. Se obtuvo una solución toluénica trans-  
parente del copolímero.

Se encontró que, los copolímeros preparados como se in-  
dica bajo los epígrafes anteriores 1 A, 1 B, 1 C, 3 A y 3 B,  
cuando se añadían en pequeñas cantidades a un material de ba-  
se de aceite lubricante, proporcionaban a éste propiedades de-  
20 presoras del vertido, de resistencia al desgaste y mejoramien-  
to de la viscosidad.

Ejemplo 4

25 Siguiendo el procedimiento indicado en el ejemplo 2, se  
obtuvo, sustituyendo el monómero utilizado en aquel, por 10  
partes de metacrilato de 1-di-(2-etilhexil)fosfonoetilo, prepa-  
rado como se indicó anteriormente, una solución toluénica con-  
teniendo un 24 % de homopolímero. Se preparó una mezcla de es-  
30 ta solución de homopolímero con aceite 150 Neutral, para obte-

266737



ner un 1 % de homopolímero en la mezcla. El aceite 150 Neutral utilizado, tenía una viscosidad de 5,49 centistokes a 98,9°C, una viscosidad de 35,47 centistokes a 37,8°C, y un índice de viscosidad correspondiente de 100. La mezcla tuvo una viscosidad de 7,1 centistokes a 98,9°C, una viscosidad de 42,3 centistokes a 37,8°C, y un índice de viscosidad correspondiente de 132.

#### Ejemplo 5

Se preparó una mezcla de la solución toluénica del copolímero obtenido de acuerdo con el ejemplo 3 (B), y un aceite base, para obtener un 1 % de copolímero en la mezcla. El aceite base utilizado, tenía una viscosidad de 4,1 centistokes a 98,9°C, una viscosidad de 21,88 centistokes a 37,8°C, y un índice de viscosidad correspondiente de 94. Se encontró que la mezcla tenía una viscosidad de 5,2 centistokes a 98,9°C, una viscosidad de 28,3 centistokes a 37,8°C, y un índice de viscosidad correspondiente de 123.

#### Ejemplo 6

Una mezcla monómera de 50 partes de metacrilato de cetil-estearilo, 30 partes de metacrilato de lauril-miristilo, y 20 partes de metacrilato de 1-dibutilfosfono-2-etilhexilo, conteniendo 0,12 partes de 2,2'-azo-bis-isobutironitrilo, se copolimerizó en tolueno, como anteriormente. Este copolímero se incorporó a un aceite, mezclando la solución toluénica con aceite 100 S.U.S. y calentando la mezcla hasta 110°C bajo una presión reducida de 5 mm., hasta que se suprimieron los volátiles. Se obtuvo una solución en aceite, conteniendo un 25 % de copolímero y que presentaba una viscosidad de 157 centistokes a



266737

37,8°C.

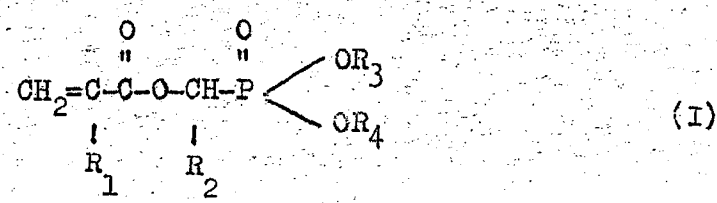
Se preparó una mezcla de esta solución con el aceite base, como se hizo en el ejemplo 5, para obtener un 1% de copolímero en la mezcla. Se halló que el índice de viscosidad de la mezcla resultante era de 130.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 25 de Abril de 1960, bajo el Número 24.252, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

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

1ª.- Un procedimiento para preparar un homopolímero o copolímero de un acrilato o metacrilato de dialcohol superior, caracterizado por homopolimerizar bajo la influencia de calor y en presencia de un catalizador generador de radicales libres, un compuesto de la fórmula



donde R<sub>1</sub> es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R<sub>2</sub> es un grupo alcohol con 1 a 8 átomos de carbono y R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son cada uno un grupo alcohol con 2 a 18 átomos de carbono con la condición de que el número total de átomos de carbono en R<sub>2</sub> + R<sub>3</sub> + R<sub>4</sub> sea por lo menos de doce o copolimerizando, en las mismas

266737



condiciones, una mezcla que comprende de 5 a 95% en peso de un compuesto de la fórmula (I) y 95-5% en peso de por lo menos un compuesto de la fórmula



donde  $\text{R}_5$  es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y  $\text{R}_6$  es un grupo alcoholilo con 1 a 18 átomos de carbono.

2º.- Un procedimiento para preparar un homopolímero de un acrilato de dialcoholilo superior, según el punto 1º, caracterizado porque dicho compuesto de fórmula (I) es acrilato de 1-di-(2-etilhexil)fosfonoetilo.

3º.- Un procedimiento para preparar un homopolímero de un metacrilato de dialcoholilo superior según el punto 1º, caracterizado porque dicho compuesto de fórmula (I) es metacrilato de 1-dibutilfosfono-2-etilhexilo, o metacrilato de 1-di-(2-etilhexil)-fosfonoetilo, o metacrilato de 1-di-(2-etilhexil)-fosfonopropilo, o metacrilato de 1-di-(2-etilhexil)fosfono-2-etilhexil.

4º.- Un procedimiento para preparar un copolímero de un metacrilato de dialcoholilo superior, según el punto 1º, caracterizado por copolimerizar una mezcla que comprende 10% en peso de metacrilato de 1-di-(2-etilhexil)fosfonoetilo y 90% en peso de metacrilato de metilo.

5º.- Un procedimiento para preparar un copolímero de un metacrilato de dialcoholilo superior según el punto 1º, caracterizado por copolimerizar una mezcla que comprende 20% en peso de metacrilato de 1-di-(2-etilhexil)fosfonoetilo y 80% en pe-



266737

so de metacrilato de laurilo.

6º.- Un procedimiento para preparar un copolímero de un metacrilato de dialcohol superior según el punto 1º, caracterizado por copolimerizar una mezcla que comprende  
5 20% en peso de metacrilato de 1-di-butilfosfeno-2-etilhexilo, 50% en peso de metacrilato de cetil-estearilo y 30% en peso de metacrilato de lauril-miristilo.

7º.- Un procedimiento para preparar una composición de aceite lubricante, caracterizado por mezclar un material  
10 de base de aceite lubricante y una pequeña cantidad de un homopolímero o copolímero de un acrilato o metacrilato de dialcohol superior, preparados por el procedimiento según cualquiera de los puntos 1º a 6º.

8º.- Un procedimiento para preparar un homopolímero o  
15 copolímero de un acrilato o metacrilato de dialcohol superior.

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

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

Madrid, - 6 JUN 1951

P.A.  
Abey de Elizaga  
*[Handwritten signature]*

AVS. *[Handwritten mark]*