

A 67.773
U.S. 183.720 IJ (AMS)

25 JUN. 1963



286516

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 28 de Marzo de 1963, con el n.º. 286.516

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 DE PREPARAR COPOLÍMEROS INJERTADOS SO-
LUBLES EN ACEITE"

Este invento se refiere a nuevos copolímeros y a
un método para su preparación. Estos copolímeros son so-
lubles en aceites, de origen natural o mineral, tal como
los de petróleo y de naturaleza sintética, y les comuni-
can propiedades mejoradas. Este invento se refiere tam-
bién a composiciones lubricantes y carburantes hidrocar-
bonados que contienen los nuevos copolímeros que comuni-
can a los mismos propiedades dispersantes. También pueden
comunicar otras propiedades valiosas, entre las que se in-
cluyen mejoramientos en la viscosidad, en las relaciones



viscosidad-temperatura y en la acción depresora del punto de vertido.

Antes de ahora, se ha propuesto preparar copolímeros solubles en aceite, partiendo de mezclas de monómeros, algunos de los cuales por lo menos contienen grupos hidrocarbonados relativamente grandes, favoreciendo así la solubilidad del copolímero en los aceites. También se ha propuesto incorporar en dichos copolímeros proporciones secundarias de comonómeros que no dan por sí mismos polímeros solubles en aceite. Así, por ejemplo, se ha empleado mucho el acetato de vinilo en unión de monómeros tales como el fumarato o el maleato de dilaurilo, sirviendo el acetato de vinilo para mejorar la polimerización de estos últimos tipos de monómeros. Tanto en el caso de que el acetato de vinilo se mezcle primero con un fumarato o un maleato, como en el caso de que se añada al mismo después de haberse iniciado la polimerización, los polímeros resultantes son deficientes en cuanto a las actividades dispersantes y tienen tendencia a acusar considerables variaciones en las propiedades de un lote a otro.

Se ha descubierto ahora que pueden prepararse copolímeros solubles en aceite que presentan actividad dispersante útil en aceites minerales y en lubricantes sintéticos, y que pueden prepararse de modo reproducible. Estos copolímeros comprenden unidades de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos bajos, relativamente baratos, soportados sobre una cadena polímera base de ésteres acrílicos, cuya cadena proporciona grupos hidrocarbonados solubilizantes de aceite. El polímero base puede contener también monómeros procedentes de otros compuestos monoetil-

286516

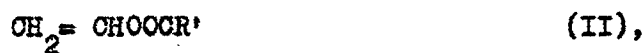


nicamente insaturados polimerizables distintos de los ésteres acrílicos que proporcionan solubilidad en aceite.

De acuerdo con el presente invento, se proporciona un procedimiento para preparar copolímeros injertados solubles en aceite que tienen actividad dispersante, caracterizado por las operaciones de polimerizar primeramente bajo la influencia de un iniciador de polimerización de radical libre, por lo menos un éster acrílico, hasta que se ha polimerizado por lo menos entre 50 %, aproximadamente y 90 %, aproximadamente, para formar una mezcla de polímero base y monómero, suministrando dicho éster solubilidad al copolímero injertado final en aceites hidrocarbonados, y que tiene la fórmula



donde R^m es hidrógeno o un grupo metilo y R es un grupo alcohol de 8 a 24 átomos de carbono, y mezclar después por lo menos un éster vinílico con dicho polímero y monómero base, teniendo dicho éster vinílico la fórmula



donde R' es un grupo alcohol de 1 a 3 átomos de carbono, y verificar una copolimerización de injerto de la mezcla resultante bajo la influencia de un iniciador de polimerización de radical libre, proporcionando el éster vinílico aproximadamente 25 % - 45 % del copolímero final, empleándose a voluntad una proporción secundaria de, por lo menos, otro comonómero monoetilénicamente insaturado polimerizable con radical libre, bien sea antes de la operación de copolimerización de injerto o bien durante la misma.



El invento proporciona además un método para la preparación de una composición aceitosa, caracterizado por mezclar un aceite y una proporción secundaria de, por lo menos, un copolímero de injerto soluble en aceite, que tiene un polímero base derivado, por lo menos, de un éster acrílico que suministra solubilidad del copolímero de injerto en aceites hidrocarbonados y tiene la fórmula



10 donde R^{II} es hidrógeno o un grupo metilo, y R es un grupo alcoholo de 8 a 24 átomos de carbono, y que tiene copolimerizados por injerto con el mismo un éster vinílico de la fórmula



15 donde R' es un grupo alcoholo de 1 a 3 átomos de carbono, comprendiendo la porción éster vinílico aproximadamente 25 % a 45 % del copolímero de injerto, y comprendiendo el copolímero de injerto opcionalmente una proporción secundaria de unidades derivadas de otro, por lo menos, como un monoetilénicamente insaturado polimerizable con radical libre.

20

El polímero base puede ser un homopolímero o un copolímero. Puede prepararse un homopolímero a partir de un acrilato o metacrilato de alcoholo soluble en aceite o puede formarse un copolímero partiendo de una mezcla de acrilatos y/o metacrilatos de alcoholo, o de una mezcla de uno o más ésteres acrílicos solubilizantes en aceite, y uno o más de otros compuestos monoetilénicamente insaturados polimerizables. Los ésteres acrílicos para la forma-

25

30



ción del polímero base pueden representarse por la fórmula



5 donde R^M es hidrógeno o metilo y R es un grupo solubilizante en aceite, especialmente un grupo alcohol de 8 a 24 átomos de carbono, siendo preferidos los límites entre 8 y 18. El grupo alcohol puede ser normal o ramificado y, lo mejor es que está comprendido entre 12 y 18 átomos de carbono.

10 Entre los ésteres acrílicos típicos que favorecen la solubilidad en aceite están los acrilatos y metacrilatos de octilo, decilo, isodecilo, dodecilo, isododecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, eicosilo y tetracosilo.

15 Al lado de uno o más ésteres acrílicos para formar el polímero base y proporcionar grupos solubilizantes en aceite, pueden emplearse uno o más de otros compuestos no noetilénicamente insaturados polimerizables por radical libre, particularmente compuestos monovinilidénicos, es decir, los que tienen un grupo $\text{CH}_2 = \text{C} <$, empleándose dicho monomero o monómeros en proporción secundaria. Se incluyen aquí los ésteres alcohólicos de los ácidos maleico, fumárico e itacónico (incluyendo sus semi-ésteres), ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico, ácido fumárico, 25 ácido itacónico, anhídrido maléico, amidas acrílicas, semiamidas maleicas, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, éteres vinilalcohólicos, tioéteres vinilalcohólicos, estirena, alcohol-estirenos, y ésteres alcoholacrílicos bajos.

30 Se entiende aquí por ésteres alcoholacrílicos ba-



5
10
jos los ésteres que tienen grupos alcohol de menos de 8 átomos de carbono y derivan de ácido acrílico o metacrílico, siendo de particular interés porque, en general, poseen características de polimerización análogas a las de los ésteres acrílicos que proporcionan solubilidad en aceite. La presencia de grupos alcohol pequeños en los copolímeros puede ayudar a mejorar propiedades tales como la depresión en el punto de vertido y el mejoramiento en el índice de viscosidad. Son ésteres acrílicos bajos típicos los acrilatos y metacrilatos de metilo, etilo, propilo, butilo, amilo y hexilo.

15
20
25
30
Los grupos hidrocarbonados en otros ésteres y en éteres pueden ser pequeños o grandes. Los grupos alcohol pueden estar comprendidos desde los límites de metilo pasando por butilo, octilo, nonilo y dodecilo, hasta octadecilo y sus mezclas. Los semiésteres de ácidos dicarboxílicos son interesantes porque suministran a la vez la función éster y la función ácido, lo cual conviene frecuentemente, y porque pueden convertirse en una forma salina, por ejemplo, con bario, estroncio, calcio o magnesio. La función éster puede ser suministrada también por carboxilatos de vinilo, incluyendo éster vinílico tal como el copolimerizado por injerto posterior y carboxilatos vinílicos que tienen más de 4 átomos de carbono en su porción ácida, por ejemplo, como sucede en el laurato de vinilo o el estearato de vinilo. Dichos comonomeros diversos se emplean en proporciones secundarias y en cantidades que no interfieren con la solubilidad en aceite del copolímero final. Como es natural, los que tienen grupos hidrocarbonados mayores pueden contribuir también a comunicar so-

286516



lubilidad en aceite.

De una manera análoga, pueden emplearse en proporción secundaria ésteres polimerizables en los que, en lugar de un grupo alcohol, puede emplearse, un residuo, que contenga un ciclo, de un equivalente formador de éster o alcohol, de los que son típicos fenilo, alcoholfenilo, bencilo, ciclohexilo, alcoholciclohexilo, ciclopentilo y dicitlopentilo. Análogamente, el residuo alcohol empleado para formar un éster o éter polimerizable puede contener un heteroátomo, incluyendo oxígeno, azufre, nitrógeno, halógeno o fósforo. Como típicos de estos grupos pueden citarse: metoxietilo, etoxietoxietilo, metiltioetilo, butoxietilo, etoxipropilo, metiltioetilo, cloropropilo, 4-clorobutilo, butoxibutilo, fenoxietilo, octilfenoxietilo, butilfenoxietoxietilo, alcoholoxipolietoxietilo, donde hay hasta 30 o más grupos éter, ciclohexoxipropilo, benzoxietilo, dodeciltioetoxietilo, 2-(etilsulfinil)etilo, butilsulfiniletilo, fenilsulfinilmetilo, dimetilaminoetilo, dibutilaminoetilo, terc-butilaminoetilo, dimetilaminoetoxietilo, dietilfosfatoetilo, o dietilfosfonometilo. Los grupos que contienen un heteroátomo contribuyen frecuentemente a suministrar una o más propiedades interesantes al copolímero final.

Son ésteres vinílicos típicos los siguientes: éter vinilbutílico, éter viniloctílico, éter vinildodecílico, tioéter vinilhidroxietílico, y tioéter viniltetradecílico. En lugar de ésteres vinilalcohólicos, pueden emplearse ésteres vinílicos que tengan un sustituyente anular, como en el éter vinilfenílico, el éter vinilbencílico o el éter vinil ciclohexílico.



Son amidas polimerizables de interés principal: a
 crilamida, metacrilamida, y sus derivados N-sustituídos,
 incluyendo compuestos tales como N-metil-, N-dimetil-,
 N-octil-, N-dodecil-, N-ciclohexil-, N-fenil-, N-metil-
 N-bencil-, N-butoximetil-, N-(dimetilaminoetil)-, o N-be-
 ta-cianoetil-acrilamidas o metacrilamidas.

Usualmente, el monómero o monómeros de los tipos
 diversos arriba citados se mezclan con el éster o ésteres
 acrílicos de partida, pero también pueden emplearse en
 mezcla con el acetato, propionato o butirato de vinilo que
 se añade al polímero base para que se copolimerice por in-
 jerto con el mismo. Generalmente, puede emplearse desde
 1%, aproximadamente, a 25 %, aproximadamente, basado en el
 peso del copolímero final de dicho monómero o monómeros
 diversos, si se desea, pero dicho empleo es opcional. Pa-
 ra la preparación satisfactoria de copolímeros solubles
 en aceite que tengan acción dispersante, la fuente princi-
 pal de monómeros tiene que ser de uno o más ésteres acrí-
 licos que formen un polímero base sobre el cual se copoli-
 meriza el carboxilato de vinilo añadido en último lugar.
 Los monómeros diversos sirven como extendedores y modifi-
 cadores.

Para preparar copolímeros que tienen actividad
 dispersante en aceites, se trata por lo menos un éster
 acrílico que suministra solubilidad en aceite, con o sin
 otro compuesto monovinilidénico polimerizable, con un
 iniciador de polimerización de radical libre. Este puede
 ser un peróxido o hidropéroxido orgánico o un azo-catali-
 zador. Un sistema iniciador particularmente eficaz com-
 prende un hidropéroxido orgánico copulado con un compues-

286516



to de amonio cuaternario como activador. La polimeriza-
ción puede efectuarse en masa o en un disolvente orgáni-
co, especialmente en un disolvente orgánico en el que
sean solubles los polímeros. El empleo de tal disolvente
disminuye la viscosidad de la mezcla y permite una reac-
ción de polimerización más eficaz.

Entre los disolventes que pueden emplearse conve-
nientemente están los hidrocarburos aromáticos, tales co-
mo benceno, tolueno, xileno y naftas aromáticas hidrocar-
buros clorados, tal como dicloruro de etileno; ésteres,
tales como propionato de etilo o acetato de butilo, y
también aceites de petróleo que sean suficientemente pu-
ros para no perturbar la polimerización. El disolvente
puede quedar retenido con el polímero final o puede reti-
rarse del mismo. Cuando el copolímero ha de emplearse en
una composición lubricante, el copolímero final contenido
en el disolvente puede mezclarse con un aceite mineral de
buena calidad, por ejemplo, aceite neutro 100 ó 150, o
con un lubricante sintético, y evaporar de la mezcla el
disolvente volátil para obtener una solución de copolíme-
ro en aceite o lubricante sintético, por ejemplo, sebaca-
to dioctílico, fosfato dibutilfenílico, un éster silicato
o un líquido de silicona.

El monómero o la mezcla de monómeros para propor-
cionar polímero base se calienta con iniciador a una tem-
peratura de polimerización comprendida entre unos 60 y
unos 160 ° C. La elección de los límites de temperatura
depende en parte del sistema iniciador que se ha de em-
plear y de otros factores tales como la elección de monó-
mero, disolvente y concentraciones. La polimerización pue



de iniciarse a una temperatura y continuarse a otras temperaturas. El iniciador, o el iniciador y activador, pueden añadirse en porciones. Pueden emplearse iniciadores de polimerización diferentes en diferentes fases de polimerización, durante las cuales pueda suministrarse o quitarse disolvente. La totalidad de la carga de monómero de partida puede estar presente cuando se realiza la iniciación del polímero base o puede formarse polímero base añadiendo porciones de monómero de partida a medida que transcurre la formación de polímero base.

Como iniciador se emplea, preferiblemente, un hidroperóxido orgánico, tal como hidroperóxido de butilo terciario, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de diisopropilbenceno, hidroperóxido de p-mentano, hidroperóxido de pinano, 2,5-dimetilhexano-2,5-dihidroperóxido u otro hidroperóxido de alcohol terciario, hidroperóxido de benceno sustituido por hidrocarburo o hidroperóxido de terpeno. El iniciador puede suministrarse como una carga única o añadirse en porciones a medida que progresa la polimerización.

Los hidroperóxidos se hacen activos como iniciadores a temperaturas más bajas cuando se usan en unión con un activador. Como activadores especialmente útiles pueden mencionarse: compuestos de amonio cuaternario, tales como cloruro de benciltrimetilamonio, bromuro de dibencildimetilamonio, cloruro de butildimetilbencilamonio, cloruro de cetiltrimetilamonio, cloruro de dodecildimetilbencilamonio, cloruro de dodecibencildimetilbencilamonio, cloruro de didodecenildimetilamonio, cloruro de bencildimetildodecenilamonio, cloruro de octilfenoxietildimetilben

286516



cilamonic, cloruro de nonilfenoxietoxietiltrimetilamonio, cloruro de diisobutilfenoxietoxietildimetilbencilamonic, bromuro de cetilpiridinio, cloruro de N-octil-N-metilmerfolinio y sales de amonio bis cuaternario, tales como las que tienen nitrógenos cuaternarios ligados con una cadena alquileo, una cadena que contiene amida o una cadena que contiene éter.

En lugar de un hidroperóxido o un sistema activador de hidroperóxido, pueden emplearse otros iniciadores de polimerización de radical libre. Entre estos figuran peróxidos tales como peróxido de benzilo, peróxido de acetilo, peróxido de caproilo, peróxido de lauroilo, perftalato de di-terc-butilo, perbenzoato de butilo terciario, 2,2-bis(terc -butilperoxi)butano, o peróxido de metiletilcetona. Análogamente, puede emplearse un azocatalizador tal como azodisobutironitrilo, azobisdimetilbaleronitrilo, azodisobutiramida, azodisobutirato de dimetilo, azobis(alfa-etilbutironitrilo) o azobis(alfa,beta-dimetilcapronitrilo). En una variante útil del método para la preparación de copolímeros de este invento, se emplea un peróxido o un azocatalizador para formar el polímero base, y se utiliza en la segunda fase un hidroperóxido, preferiblemente en unión de un compuesto de amonio cuaternario.

La cantidad de iniciador o iniciadores está comprendida generalmente entre 0,01%, aproximadamente, y 5%, aproximadamente, del peso de comonomeros empleados. Durante la formación de polímero base, se prefiere emplear, aproximadamente, 0,05% a, aproximadamente, 2,5% del peso de monómero o monómeros empleados allí, a menos que se dese un polímero de bajo peso molecular, en cuyo caso se su

286516



ministra hasta 5% o incluso más. En la segunda fase, en la que se copolimeriza acetato, propionato o butirato de vinilo sobre el polímero base, se añade generalmente entre 0,1%, aproximadamente, y 1%, aproximadamente, de iniciador, aunque, como se ha indicado, puede proporcionarse suficiente catalizador o catalizadores al principio para que actúen durante todo el proceso.

Cuando se emplea un activador, está, generalmente, en proporción con la cantidad de hidroperóxido. Usualmente será de 5% a 40% del peso del iniciador.

Cuando, en la primera fase, en la que se ha formado polímero base, se ha convertido por lo menos 50%, aproximadamente, de monómero o monómeros en polímero, se inicia la reacción con acetato, propionato y/o butirato de vinilo, y se continua la polimerización bajo la influencia de un iniciador de radical libre. Cuando se ha polimerizado más de 90% de los monómeros para formar polímero base, el copolímero de injerto que luego resulta no es tan eficaz como dispersante como cuando el grado de polimerización de monómeros para formar polímero base está comprendido entre 50% y 90% en peso. Sin embargo, se ha encontrado que pueden mezclarse monómeros con polímero base ya formado para dar una mezcla óptima de monómeros de partida, polímero base y el carboxilato de vinilo bajo. Dichos monómeros pueden mezclarse con polímero base o pueden suministrarse junto con el carboxilato de vinilo bajo.

No es esencial la determinación exacta del grado de formación, ya que pueden hacerse determinaciones en un procedimiento definido para el grado de polimerización y, posteriormente, puede suministrarse el carboxilato de vi-

286516



nila bajo después del momento en que se comprueba que se ha formado suficiente polímero base. Cuando se quiere determinar el grado de polimerización, esto puede hacerse por métodos corrientes, por ejemplo, evaporando el disolvente volátil y el monómero que no ha reaccionado y midiendo el residuo no volátil, o por precipitación de polímero base con un no disolvente del mismo, separando y secando el polímero precipitado.

Después de que se ha realizado la copolimerización hasta un nivel aceptable de conversión, puede aislarse el copolímero deseado, por ejemplo, precipitando con un no disolvente o eliminando un disolvente volátil y el monómero remanente, por calentamiento a presión reducida.

En general, no es preciso realizar el aislamiento, y es más conveniente trasladar el copolímero final a un aceite o a un lubricante sintético para dar un concentrado que contiene aproximadamente 20%-50% del copolímero.

La solución de copolímero en disolvente volátil se mezcla con el aceite o el lubricante, y la mezcla se calienta bajo presión reducida. Las temperaturas finales comprendidas entre 100°C y 160°C., preferiblemente a presiones entre 5 y 30 mm. (Hg) son útiles y contribuyen a asegurar la eliminación completa de materiales volátiles de las mezclas. Este calentamiento origina también la descomposición de las porciones de iniciador eventualmente remanentes.

Pueden prepararse copolímeros dentro de amplios límites de pesos moleculares mediante variaciones en factores conocidos, por ejemplo, los monómeros empleados, el disolvente elegido, la concentración de monómero, la elec-



ción de catalizadores y su concentración, temperatura, tiempo y proporciones. El método mejor para determinar los pesos moleculares es el que se basa en la viscosidad de las soluciones de copolímero. Estos pesos moleculares pueden variar desde 20.000, aproximadamente, hasta 2.000.000.

En los ejemplos ilustrativos que siguen se describen preparaciones típicas de copolímeros. Las partes son en peso, a menos que se indique otra cosa.

Ejemplo 1

Se emplea como vasija de polimerización un matraz de fondo redondo, de 3 bocas, provisto de agitador, embudo de adición, refrigerante de reflujo, termómetro, y tubo para entrada de gas. Antes de efectuar la polimerización, se inunda el aparato con nitrógeno y se mantiene esta atmósfera inerte haciendo pasar una corriente de gas mientras dura la polimerización. Se calienta la vasija en un baño de aceite, que se ajusta al principio de manera que dé una temperatura interna del lote de 85°-90°C.

Se mezclan 75 partes de un metacrilato de alcohol, en el que los grupos alcohol están constituidos por 67%, aproximadamente, de dodecilo; 29%, aproximadamente, de tetradecilo; y 4%, aproximadamente, de decilo, 10 partes de tolueno y 0,25 partes de azobisisobutironitrilo. Una tercera parte, aproximadamente, de esta mezcla se introduce en la vasija calentada y el resto de la mezcla se añade a la misma a lo largo de un período de 2 horas. Al llegar este momento se ha convertido aproximadamente 65% del monómero en un polímero. Se continúa la polimeriza-

286516



ción con formación de polímero base durante otros 15 minutos. Luego se añaden lentamente 25 partes de acetato de vinilo que contienen 0,15 partes de azobisisobutironitrilo, completándose la adición al final de la hora tercera. Después de 3 y 2/3 horas de polimerización, se realiza la adición de 0,08 partes de azobisisobutironitrilo en 5 partes de tolueno. Luego, al cabo de 5; 5 y 2/3 y 6 y 1/3 de horas, se añaden 0,12 partes de este iniciador. Después se interrumpe el calentamiento. El producto es una solución de 72,2% de copolímero en tolueno. Una muestra de producto ajustada a un contenido de copolímero de 30% tiene una viscosidad de 62,8 centistokes a 37°C. En el ensayo normal de la facultad de dispersión a 150°C. una mezcla de 2% de este copolímero en aceite lubricante ligero dispersa fácilmente 0,4% de asfaltenos.

A fines comparativos, se efectúa la copolimerización en las mismas condiciones, empleando una mezcla de 75 partes del mismo metacrilato de alcohilo y 25 partes del mismo lote de acetato de vinilo. El producto es una solución de 71,8% de un copolímero corriente en tolueno. Una mezcla de 2% de copolímero en el mismo aceite lubricante ligero no es capaz de acusar ninguna propiedad de dispersión en el ensayo normal a 150°C.

Ejemplo 2

Se emplea una vasija de copolimerización como se ha descrito en el Ejemplo 1. Se prepara una mezcla de monómero constituida por 70 partes de metacrilato de laurilmiristilo, 5 partes de tolueno, y 1,4 partes de una solución al 50% de hidropéroxido de diisopropilbenceno en al-

286516



5
10
15
20
25
30

cohol y cetona. Se añade aproximadamente una tercera parte de esta mezcla monómera a la vasija, junto con 0,28 partes de una solución al 25% de cloruro de diisobutilfenoxietilbencildimetilamonio, monohidrato, en hexanol normal. Se considera ahora el tiempo como 0,0 horas. Al cabo de 20 minutos, se empieza la adición de la mezcla monómera restante y se continúa a intervalos de 10 minutos. Se prepara una mezcla monómera adicional partiendo de 30 partes de propionato de vinilo, 0,6 partes de solución al 50% de hidroperóxido de diisopropilbenceno, y 0,128 partes de una solución al 25% de cloruro de diisobutilfenoxietilbencildimetilamonio, monohidrato, en hexano normal. Esta segunda mezcla monómera se añade en tres porciones a intervalos de 15 minutos, empezando a las 2 y 1/4 horas. A las 3,9 horas, se añaden 0,4 partes de una solución al 50% de hidroperóxido de diisopropilbenceno, 0,08 partes de una solución al 25% de cloruro de diisobutilfenoxietilbencildimetilamonio, monohidrato, en hexanol normal, y 5 partes de tolueno. Al cabo de 5,0; 5,67; 6,33 y 7,0 horas, respectivamente, se hacen adiciones de 0,6 partes de solución al 50% de hidroperóxido de diisopropilbenceno, 0,12 partes de solución al 25% de cloruro de diisobutilfenoxietilbencildimetilamonio, monohidrato, en hexanol normal, y 5 partes de tolueno. A las 7,25 horas, se añaden 120 partes de tolueno. La reacción se termina a las 7,75 horas. La solución de tolueno resultante contiene 29,4% de copolímero, lo que representa un rendimiento de polimerización de 71,5%. En el ensayo de capacidad de dispersión a 90°C., una mezcla de aceite conteniendo 0,25% de copolímero dispersa 0,2% de asfaltenos.



Un copolímero preparado por un método de copolimerización corriente, empleando una mezcla de los mismos monómeros en la misma relación y la misma relación de catalizador/activador, no es dispersante para asfaltenos en aceite mineral a 90°C.

Ejemplo 3

Se emplea una vasija de copolimerización como se describe en el Ejemplo 1. Se prepara una mezcla monómera partiendo de 65,8 partes de metacrilato de lauril-miristilo, 5 partes de tolueno y 1,4 partes de una solución a 50% de hidroperóxido de diisopropilbenceno en acetona y alcohol. Se añade aproximadamente una tercera parte de esta mezcla monómera en la vasija, junto con 0,28 partes de una solución al 25% de cloruro de diisobutilfenoxietilbencildimetilamonio, monohidrato, en hexanol normal. El tiempo se considera ahora 0,0 horas. Después de 20 minutos, se añade la mezcla monómera restante a la vasija en 10 porciones iguales a intervalos de 10 minutos. Se prepara una mezcla monómera adicional partiendo de 34,2 partes de butirato de vinilo, 0,6 partes de una solución al 50% de hidroperóxido de diisopropilbenceno, y 0,128 partes de una solución al 25% de cloruro de diisobutilfenoxietilbencildimetilamonio, monohidrato, en hexanol normal. Esta segunda mezcla monómera se añade en 3 porciones iguales, a intervalos de 15 minutos, empezando a las 2,25 horas. A las 3,9 horas, se añaden 0,4 partes de una solución al 50% de hidroperóxido de diisopropilbenceno, 0,08 partes de una solución al 25% de cloruro de diisobutilfenoxietilbencildimetilamonio, monohidrato, en



hexanol normal y 5 partes de tolueno. A las 5,0; 5,67; 6,33; y 7,0 horas, respectivamente, se hacen adiciones de 0,6 partes de una solución al 50% de hidroperóxido de diisopropilbenceno y 0,12 partes de una solución al 25% de cloruro de diisobutilfenoxietoxietilbencildimetilamonio, monohidrato, en hexanol normal. La reacción se termina a las 7,17 horas después de que se han añadido 120 partes de tolueno. La solución toluénica resultante contiene 30,8 % de copolímero. Se pasa una muestra a aceite mineral neutro de 100 SUS mezclando y calentando a 105°C/ 5 minutos durante 1 hora. Al realizar el ensayo de capacidad de dispersión, se encuentra que 0,5% de copolímero dispersa 0,2% de asfaltenos en un aceite lubricante representativo a 90°C.

Se prepara un copolímero por un método de copolimerización corriente, con las mismas relaciones de monómero y catalizador/activador. Este copolímero no acusa ninguna acción dispersante en este ensayo.

Ejemplo 4

Se emplea una vasija de copolimerización como se describe en el Ejemplo 1. Se prepara una mezcla partiendo de 20 partes de metacrilato de lauril-miristilo, 40 partes de metacrilato de cetil-estearilo en el que hay aproximadamente 30% de metacrilato de cetilo y 68% de metacrilato de estearilo con 2%, aproximadamente de metacrilato de miristilo, 12 partes de acrilato de metilo, y 2 partes de una solución de hidroperóxido de diisopropilbenceno al 50% en acetona y alcohol. Se introduce aproximadamente una tercera parte de esta mezcla en la vasija de polimeri

286516



zación calentada a unos 90°C y se añaden 0,4 partes de solución de laurildimetilbencilamonio al 25%. Al cabo de 20 minutos, se añade la mezcla restante a lo largo de un período de 1 y 2/3 horas. A las 2 y 1/3 horas se añaden 0,08 partes de solución de hidroperóxido de diisopropilbenceno al 50%, 0,016 partes de solución de cloruro de laurildimetilbencilamonio al 25% y 5 partes de tolueno. Cuando se observa que la conversión a polímero es aproximadamente de 70%, se añaden 28 partes de acetato de vinilo en 5 partes de tolueno. Al cabo de 4,4 y 2/3, 5 y 1/3, y 6 horas, respectivamente, se añaden 0,024 partes de cloruro de laurildimetilbencilamonio en butanol, 0,12 partes de una solución al 50% de hidroperóxido de diisopropilbenceno y 5 partes de tolueno. Al cabo de 6 1/2 horas, se añaden 120 partes de tolueno. La reacción está terminada a las 7 horas. El producto es una solución que contiene 34,5% de copolímero. Una parte de este producto se mezcla con aceite neutro de 100 SUS y esta mezcla se agita y se calienta a 105°C/ 5 mm. para dar una solución de copolímero en aceite. Este concentrado se emplea para preparar mezclas de aceite a 2%, 1%, 0,5% y 0,25%. Todas estas mezclas dispersan asfaltenos en el ensayo normal a 150°C.

Ejemplo 5

Se emplea una vasija de polimerización según se describe en el Ejemplo 1. Se prepara una mezcla monómera partiendo de 60 partes de metacrilato de cetil-estearilo, 10 partes del éster metacrílico de un poliéter-alcohol obtenido haciendo reaccionar 30 unidades de óxido de etileno con alcohol laurílico, y 2 partes de una solución al



50% de hidropéroxido de diisopropilbenceno. Se añade aproximadamente una tercera parte de la mezcla monómera a la vasija, a unos 90°C., con 0,4 partes de una solución al 25% de cloruro de diisobutilfenoxietoxietilbencildimetilamonio, monohidrato. Se cuenta el tiempo a partir de este punto. Después de 1/3 hora, se añade la mezcla monómera restante sobre el matraz, en porciones, a lo largo de un período de 1 2/3 horas. Se hace una mezcla monómera separada de 30 partes de acetato de vinilo y 0,8 partes de una solución al 50% de hidropéroxido de diisopropilbenceno. Esta segunda mezcla monómera se añade gradualmente a la vasija de reacción desde 2,25 horas a 3,00 horas. A las cuatro horas, se hacen adiciones de 0,4 partes de una solución al 50% de hidropéroxido de diisopropilbenceno y 0,08 partes de una solución al 25% de cloruro de diisobutilfenoxietoxietilbencildimetilamonio, monohidrato. Se hacen adiciones de 0,6 partes de una solución al 50% de hidropéroxido de diisopropilbenceno y 0,12 partes de una solución al 25% de cloruro de diisobutilfenoxietoxietilbencildimetilamonio, monohidrato, a 4 y 2/3, 5 y 1/3 y 6 horas, respectivamente. A 6 y 2/3 de hora, se para el calentamiento y se añaden 105 partes de tolueno. La solución toluénica resultante contiene 25,2% de copolímero, lo cual representa un rendimiento de polimerización de 58,4%. La viscosidad de esta solución toluénica a 37°C. es 69,3 centistokes. Cuando se hace el ensayo para capacidad de dispersión en mezclas de aceite, 0,0625% de copolímero, dispersan 0,2% de asfaltenos en una mezcla de aceite a 90°C. A 150°C., una mezcla de aceite con 1% de copolímero dispersa 0,4% de asfaltenos.

286516



A fines comparativos, se mezclan 60 partes del mismo metacrilato de cetil-estearilo empleado arriba, 10 partes del mismo lote de éster metacrílico de lauril-oxipolietoxietanol con un promedio de 30 grupos según se ha empleado arriba y 30 partes del mismo lote de acetato de vinilo. Esta mezcla se copolimeriza de la manera corriente, utilizando el mismo iniciador y activador que antes y en las mismas cantidades. El producto es una solución de 25% de un copolímero. Aunque este copolímero acusó acción dispersante a 90°C., no dio dispersión en el ensayo normal a 150°C.

Ejemplo 6

Se emplea una vasija de copolimerización como se describe en el Ejemplo 1. Se prepara una mezcla monómera a partir de 40 partes de metacrilato cetil-estearílico, 10 partes de metacrilato lauril-miristílico, 10 partes de fumarato di-(lauril-miristílico) y 0,8 partes de una solución al 50% de hidróperóxido de diisopropilbenceno. Se añade aproximadamente 30% de esta mezcla monómera a la vasija a unos 90°C., con 0,16 partes de una solución al 25% de cloruro de diisobutilfenoxietoxietilbencildimetilammonio, monohidrato. Esto se considera la hora cero en el plan del tiempo. Al cabo de 1/3 hora, se añade la mezcla monómera restante en porciones a la vasija de polimerización a lo largo de un período de 1 y 2/3 horas. Se hace una segunda mezcla monómera de 40 partes de acetato de vinilo, 0,8 partes de una solución al 50% de hidróperóxido de diisopropilbenceno, y 0,16 partes de una solución al 25% de cloruro de diisobutilfenoxietoxietilbencildimetila



monio, monohidrato. Esta segunda mezcla monómera se añade a la vasija de reacción durante un período de 3/4 horas desde 2 y 1/4 horas a 3 horas. Se hace una adición de 0,16 partes de una solución al 50% de hidroperóxido de diisopropilbenceno y de 0,04 partes de cloruro de diisobutilfenoxietilbencildimetilamonio, monohidrato al 25% a 3 y 2/3 horas. Se hacen adiciones de 0,24 partes de una solución al 50% de hidroperóxido de diisopropilbenceno y de 0,048 de cloruro de diisobutilfenoxietilbencildimetilamonio, monohidrato al 25% a 5; 5,67; 6,33; y 7 horas, respectivamente. A 7 horas, se añaden 100 partes de tolueno y se termina el calentamiento a 7 y 1/4 horas. La solución toluénica resultante contiene 30% de sólidos, lo que representa un rendimiento de 63%. La viscosidad de esta solución toluénica es de 721,3 centistokes a 37°C. Al realizar el ensayo de capacidad de dispersión, una mezcla de aceite de 0,125% de copolímero dispersa 0,2% de asfaltenos a 90°C. Al hacer el ensayo de capacidad de dispersión en el ensayo normal a 150°C., una mezcla de aceite conteniendo 0,25% de copolímero dispersa 0,4% de asfaltenos.

Otro copolímero preparado por el mismo método y basado en las mismas relaciones de monómero que arriba se obtiene con peróxido de benzilo como catalizador. Esta copolimerización da una solución de 26% de copolímero en tolueno, lo que representa un rendimiento de 73,9%. La viscosidad de esta solución al 26% a 37°C. es 261,4 centistokes. Cuando se hace el ensayo de capacidad de dispersión, una mezcla de aceite conteniendo 0,125% de copolímero dispersa 0,2% de asfaltenos a 90°C. y una mezcla de

286516



aceite conteniendo 0,25% de copolímero dispersa 0,4% de asfaltenos a 150°C.

Ejemplo 7

5 Se emplea una vasija de copolimerización como se describe en el Ejemplo 1. Se prepara una mezcla monómera a partir de 40 partes de metacrilato cetil-estearílico, 20 partes de metacrilato de lauril-miristilo, y 1,2 partes de una solución al 50% de hidroperóxido de diisopropilbenceno. Se añade aproximadamente 30% de esta mezcla a 10 la vasija a 90°C. con 0,24 partes de una solución al 25% de cloruro de diisobutilfenoxietoxietilbencildimetilamonio, monohidrato. Se cuenta el tiempo a partir de este momento. Al cabo de 1/3 de hora, se añade la mezcla monómera restante a la vasija a lo largo de un período de 1 y 2/3 ho- 15 ras. Se hace una segunda mezcla monómera de 10 partes de butirato de vinilo, 30 partes de acetato de vinilo, 0,8 partes de una solución al 50% de hidroperóxido de diisopropilbenceno y 0,16 partes de una solución al 25% de cloruro de diisobutilfenoxietoxietilbencildimetilamonio, monohidrato. Esta segunda mezcla se añade en porciones a la 20 vasija entre 2 y 1/4 horas y 3 horas. A las 4 horas, se añaden 0,4 partes de una solución al 50% de cloruro de diisobutilfenoxietoxietilbencildimetilamonio, monohidrato. Se hacen adiciones de 0,6 partes de solución al 50% de 25 hidroperóxido de diisopropilbenceno, 0,12 partes de solución al 25% de cloruro de diisobutilfenoxietoxietilbencildimetilamonio, monohidrato, y 20 partes de tolueno, a 4 y 2/3; 5 y 1/3 y 6 horas, respectivamente. Se hace una adición final de 3 partes de solución al 50% de hidroperóxido 30

286516



de diisopropilbenceno y 0,6 partes de solución al 25% de cloruro de diisobutilfenoxietilbencildimetilamonio, monohidrato, a las 6 y 2/3 horas. La reacción se termina después de 23 horas, cuando se hace la adición de 100 partes de tolueno. La solución resultante contiene 29,8% de copolímero, lo que representa un rendimiento de copolimerización de 60,2%. La viscosidad de esta solución toluénica a 37°C. es de 998,5 centistokes. Cuando se hace el ensayo de capacidad de dispersión, una mezcla de aceite con 10 teniendo 0,0625% de copolímero dispersa 0,2% de asfaltos a 90°C.

Ejemplo 8

Se emplea una vasija de copolimerización como se describe en el Ejemplo 1. Se prepara una mezcla a partir 15 de 40 partes de metacrilato de cetil-estearilo, 15 partes de metacrilato de lauril-miristilo, 5 partes de estireno, 10 partes de tolueno, y 0,5 partes de peróxido de benzoino. Se añaden aproximadamente 30% de esta mezcla monómera 20 a la vasija de polimerización a unos 90°C., y se cuenta el tiempo a partir de esta adición. Al cabo de 1/3 hora, se añade la mezcla monómera restante a la vasija de polimerización durante 1 y 2/3 horas. Se hace otra mezcla de 25 40 partes de acetato de vinilo, 10 partes de tolueno, y 0,5 partes de peróxido de benzoino. Se añade esta segunda mezcla monómera a la vasija de reacción a lo largo de un período de 3/4 hora desde 2 y 1/4 a 3 horas. Se hace una adición de 0,1 partes de peróxido de benzoino y 5 partes de tolueno a 3 y 2/3 horas. Se hacen adiciones de 30 0,15 partes de peróxido de benzoino y 5 partes de tolueno

286516

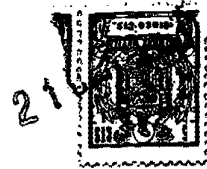


a 5; 5 y 2/3; 6 y 1/3; y 7 horas, respectivamente. A las 7 y 1/2 horas, se añaden 100 partes de tolueno y la reacción se terminará a 7 y 2/3 horas. La solución toluénica resultante contiene 30,0% de copolímero, lo que representa un rendimiento de copolimerización de 73,8%. La viscosidad de esta solución toluénica a 37°C. es de 82,1 centistokes. Una mezcla de aceite conteniendo 0,25% de copolímero dispersa 0,4% de asfaltenos a 150°C.

Se prepara otro copolímero, empleando el mismo procedimiento que en el Ejemplo 8, pero empleando un peso igual de itaconato de dietilo en lugar del estireno. Este copolímero se obtiene con un rendimiento de 74,2% y la viscosidad de una solución toluénica conteniendo 30% de copolímero es de 164 centistokes a 37°C. Al hacer el ensayo de capacidad de dispersión, 0,25% de este copolímero en una mezcla de aceite de ensayo dispersa 0,4% de asfaltenos a 150°C.

Del mismo modo puede copolimerizarse para formar polímero base por lo menos un metacrilato de alcohol con una porción alcohólica de 8 átomos de carbono, por lo menos, preferiblemente de 12 a 18 átomos de carbono, y en menor proporción otros de los varios comonomeros descritos arriba, empleándose dicho comonomero en lugar del estireno o del fumarato de dilaurilo de los ejemplos anteriores. Los copolímeros finales son análogos en cuanto presentan actividad dispersante en aceites y lubricantes sintéticos. Son de especial interés de los copolímeros de injerto preparados por adición demorada de acetato de vinilo acoplado con copolimerización con polímero base y monómero a partir de una mezcla de metacrilato de alcohol con 12 a 18 áto-

286516



mas de carbono en la porción alcohólica del mismo y acrilatos de alcohol con uno a tres átomos de carbono en esta porción alcohólica.

Ejemplo 9

Un matraz de 500 cc., de fondo redondo, de tres bocas, se equipa con un tubo de entrada de gas, un refrigerante de reflujo de bolas, un agitador de vidrio semi-circular, y un embudo de adición. El sistema se inunda con nitrógeno y la temperatura interna del lote se mantiene a 103-105°C. con un baño de aceite rodeando la vasija de reacción.

Se prepara una mezcla monómera a partir de 70 partes de acrilato de laurilo, 50 partes de tolueno, y 1,4 partes de una solución al 50% de hidroperóxido de diisopropilbenceno. Se añade 30% de la mezcla monómera catalizada anterior sobre el matraz junto con 0,28 partes de una solución al 25% de cloruro de diisobutilfenoxietilbencildimetilamonio, monohidrato. El tiempo de esta adición se toma como hora 0,00. Al cabo de 0,33 horas, se añade la mezcla monómera restante al matraz a lo largo de un período de 1,67 horas. Se hace una mezcla monómera separada de 30 partes de acetato de vinilo, 0,6 partes de una solución al 50% de hidroperóxido de diisopropilbenceno y 0,12 partes de una solución al 25% de cloruro de diisobutilfenoxietilbencildimetilamonio, monohidrato. Esta segunda mezcla monómera se añade a la vasija de reacción a lo largo de un período de 45 minutos desde 2,25 horas a 3,00 horas. Se hace una adición a 3,67 horas de 0,2 partes de una solución al 50% de hidroperóxido de diisopropilbenceno.

286516



sopropilbenceno y 0,04 partes de una solución al 25% de cloruro de diisobutilfenoxietilbencildimetilamonio, monohidrato. Se hacen adiciones de 0,3 partes de una solución al 50% de hidroperóxido de diisopropilbenceno y 0,06 partes de una solución al 25% de cloruro de diisobutilfenoxietilbencildimetilamonio, monohidrato, al matraz a 5,00; 5,67; 6,33; y 7,00 horas, respectivamente. A las 7,50 horas, se para el calentamiento. La solución toluénica resultante contiene 55,7 % de copolímero. La viscosidad de una solución toluénica ajustada a 30,0 % de copolímero es de 45,6 centistokes a 37°C.

Sobre 50 gr. de la solución que contiene 55,7 % de copolímero en tolueno se añaden 25 gr. de un aceite neutro 100. Esta mezcla se arrastra durante una hora a 130° C. a 5 mm. de mercurio. La mezcla resultante pesa 55,3 gr. Para ajustar esta solución a 30 % de copolímero, se añaden 37,6 gr. del aceite neutro 100, y se agita la mezcla durante media hora. La viscosidad de la solución aceitosa que contiene 30 % de copolímero es 1.424 centistokes a 98° C. Cuando se ensaya la capacidad de dispersión de este copolímero, 0,125 % de copolímero dispersa 0,2 % de asfaltenos en una mezcla de aceite de ensayo a 90° C., y 1 % de copolímero dispersa 0,4 % de asfaltenos en una mezcla de aceite de ensayo a 150° C.

A fines comparativos, se polimeriza análogamente una mezcla de 70 partes de acrilato de laurilo y 30 partes de acetato de vinilo en 50 partes de tolueno, calentando a 103-105° C. en presencia de las mismas proporciones de hidroperóxido de diisopropilbenceno y la sal cuaternaria arriba indicada, durante 7 horas. El producto re

283516



21

5
 sultante es una solución al 35,6 % de un copolímero, que se ajusta con tolueno a 30 % de copolímero, para dar una solución que tiene una viscosidad de 245 cs. a 37° C. Este copolímero es incapaz de manifestar ninguna dispersión a 2 % en una mezcla de aceite, pero, a 90° C. dio algunas señales de acción dispersante.

Ejemplo 10

10 El aparato de polimerización comprendía un matraz de 2 litros, de 3 bocas, de fondo redondo, provisto de un refrigerante de agua fría, tubo de entrada para nitrógeno, embudo de gota graduado, termómetro, y un agitador de vidrio semi-circular que trabaja a aproximadamente 180 rpm. El matraz se calienta con un baño de aceite mediante un serpentín de calefacción eléctrica. Se pesan 15 198,4 gr. de metacrilato de lauril-miristilo de 98,2 % de pureza.

20 Se cargan en el matraz de polimerización 4,5 gr. de anhídrido maleico, 5,0 gr. de metiletilcetona (disolvente para anhídrido maleico), una porción de 60,0 gr. del metacrilato de lauril-miristilo y 0,75 gr. de una solución al 12,5% de alfa, alfa'-azodiisobutironitrilo en cloroformo. La carga se agita y se calienta el lote a 90° C. Después de 15 minutos, se empieza la adición del resto 25 del metacrilato de lauril-miristilo desde el embudo de gota y se continúa a lo largo de un período de 1 y 3/4 horas. Después de 2 y 1/4 horas, se comienza la adición de 100,5 gr. de acetato de vinilo desde el embudo de gota y se continúa gota a gota a lo largo de un período de 45 minutos, con lo cual el tiempo total alcanza 3 horas. Duran 30

230510



21

te este período de 3 horas, se hacen adiciones, a intervalos de 15 minutos, de 0,75 gr. cada una, de una solución al 12,5 % de alfa, alfa'-azodiisobutironitrilo en clorofomo. Se hacen adiciones de catalizador cada 20 minutos durante un período de 5 horas en cantidades de 0,41 gr. de la misma solución de azo-catalizador al 12,5 %. La cantidad total de catalizador empleada durante las 8 horas totales de polimerización es 0,635 % de alfa, alfa'-azodiisobutironitrilo basado en el peso de monómeros puros. La temperatura se mantiene durante toda la reacción entre los límites de 80-90° C. Después de que la polimerización ha transcurrido durante 4 y 1/2 horas, se añaden 25 gr. de aceite incoloro de polimerización. Una vez terminado un período de polimerización de 8 horas, se arrastra el lote durante 1 hora a 125° C. a 15 mm. de presión. Luego se diluye el lote con aceite de 100 SUS hasta 40 % de sólidos. Al evaluar este copolímero como dispersante, se encuentra que 0,25 % de copolímero dispersa 0,4 % de asfaltenos en una mezcla de aceite de ensayo a 150° C.

20 Cuando se mezclan los monómeros de partida arriba al principio y se polimerizan luego según un plan análogo, el copolímero resultante acusa una actividad dispersante bastante débil. Por ejemplo, a 0,25 %, el copolímero no manifiesta esta acción a 150° en una mezcla de aceite que contiene 0,4 % de asfaltenos, aunque la actividad dispersante es evidente a 1% ó 2% en mezclas de aceites ensayadas a 90° C.

30 Pueden prepararse copolímeros especialmente útiles comparables al copolímero de injerto del Ejemplo 10 con proporciones de anhídrido maleico variables entre 1 %,

286516



aproximadamente, y 5%, aproximadamente. Estos copolímeros presentan estabilidad extraordinaria bajo algunas condiciones de uso además de otras propiedades.

Los copolímeros de este invento, de los que se han presentado ilustraciones típicas en los ejemplos anteriores, pueden disolverse en aceites minerales o en lubricantes sintéticos para mejorar las propiedades de las composiciones resultantes. La amplitud de mejoramiento en diversas propiedades dependerá de factores tales como la elección de comonomeros, las proporciones de los mismos, y el tipo y tamaño del copolímero final. Cuando se copolimeriza por injerto una proporción suficiente de acetato, propionato, y/o butirato de vinilo con relación al polímero base por adición demorada, los copolímeros resultantes dan composiciones que presentan buenas actividades dispersantes. Eligiendo grupos hidrocarbonados junto con la cadena polímera, pueden prepararse copolímeros que acentúan los mejoramientos en las relaciones viscosidad-temperatura y/o los cambios en el punto de vertido, y pueden prepararse copolímeros que satisfagan exigencias en diferentes tipos de aceites y aceites de diferentes viscosidades.

Para demostrar el efecto de los copolímeros de injerto de este invento, se prepararon mezclas de aceite mezclando un concentrado de un copolímero dado con aceite lubricante para proporcionar composiciones conteniendo 2% ó 1% de copolímero. Estas composiciones se sometieron a evaluaciones normales. En una serie de dichas composiciones, se empleó un aceite neutro 100, que tenía un punto de vertido de 02 C. y viscosidades de 4,05 cs. a 98°C. y 21,27 cs. a 37°C.



Se encontró que una mezcla que contenía 1% del copolímero del Ejemplo 1 daba un punto de vertido (A.S.T. K.) de -51° C., mientras que una solución al 2% en el mismo aceite tenía un punto de vertido de -48° C. Las viscosidades de la misma solución al 1% fueron 4,84 cs. a 98° C. y 25,56 cs. a 37° C.

Se encontró que una solución al 1% del copolímero del Ejemplo 5 en el aceite anterior daba un punto de vertido de -17° C. y tenía viscosidades de 4,67 cs. a 98° C. y 24,29 cs. a 37° C., que corresponde a un índice de viscosidad de 124. Las viscosidades de una solución al 2% en el mismo aceite fueron 5,45 cs. y 28,28 cs. a 98° C. y 37° C., respectivamente, lo que corresponde a un índice de viscosidad de 139.

Una solución al 1% del copolímero del Ejemplo 6 en el aceite anterior tenía un punto de vertido de -26° C. y viscosidades de 5,62 cs. a 98° C. y 29,19 cs. a 37° C., dando un índice de viscosidad 141. Las viscosidades de una solución al 2% fueron 8,07 cs. y 41,91 cs. a 98° C. y 37° C., respectivamente, dando un índice de viscosidad de 149.

Una solución al 1% del copolímero del Ejemplo 7 tenía un punto de vertido de -28° C. y viscosidades de 5,76 cs. a 98° C. y 29,10 cs. a 37° C., correspondiendo a un índice de viscosidad de 146. Una solución al 2% tenía viscosidades de 8,42 cs. y 41,41 cs. a 98° C. y 37° C., respectivamente, correspondiendo a un índice de viscosidad de 154.

Una solución al 1% del copolímero del Ejemplo 8 tenía un punto de vertido de -31° C. y viscosidades de

286



21

4,89 cs. a 98° C. y 26,49 cs. a 37° C., dando un índice de viscosidad de 121. Una solución al 2% tenía viscosidades de 6,07 cs. y 33,86 cs. a 98° C. y 37° C., respectivamente, correspondiendo a un índice de viscosidad de 134.

5

Los copolímeros de injerto formados por polimerización de acetato, propionato y/o butirato de vinilo sobre un polímero base formado principalmente a partir de uno o más ésteres acrílicos presentan ventajas con respecto a copolímeros hasta cierto punto comparables formados por injerto de acetato de vinilo sobre un polímero base a partir de otros tipos de ésteres polimerizables. Los copolímeros de injerto que utilizan un polímero base de éster acrílico son más efectivos como dispersantes y se preparan de modo más reproducible y se forman en tamaños de peso molecular deseado desde tamaño relativamente pequeño a muy grande.

10

15

Los pesos moleculares de los copolímeros finales pueden variar entre 11.000 y 2.000.000 ó más. En los límites de hasta 375.000, aproximadamente (promedio de viscosidad), los polímeros proporcionan estabilidad al cizallamiento junto con mejoramientos en el índice de viscosidad y también en la capacidad de dispersión. Los pesos moleculares más altos proporcionan mejoramientos incrementados en la viscosidad y en las relaciones viscosidad-temperatura.

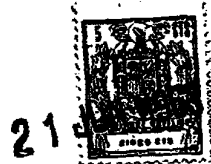
20

25

Puede emplearse desde, aproximadamente, 0,1% a 10% de uno o más de los copolímeros de este invento en aceites minerales para dar composiciones lubricantes. También puede haber presentes en estas composiciones otros tipos de aditivos de aceite.

30

286510



T

Los aceites base varían en cuanto a viscosidad desde la de los aceites para ejes hasta la de los aceites para motores de aviación de pistón. Los aceites empleados en la preparación de las composiciones abarcan los que se identifican como S.A.E. 10 a 50, utilizados en motores de combustión de chispa y de ignición por compresión, y también aceites de tipos múltiples, tales como S.A.W. 10W-20 ó 10W-30, que han llegado a alcanzar importancia práctica gracias al empleo de polímeros, incluyendo los polímeros de injerto de este invento. Estos copolímeros se emplean también en líquidos hidráulicos, líquidos de transmisión automática, aceites de engranajes y grasas. Pueden emplearse también en lubricantes sintéticos, tal como diésteres, poliésteres, ésteres silicato, fosfatos y líquidos de silicona.

Al formular composiciones lubricantes, es costumbre emplear muchos tipos de aditivos, tal como antioxidantes, estabilizadores, agentes contra el desgaste, agentes contra chasquidos, agentes que dan untuosidad inhibidores de corrosión, supresores de espuma, detergentes de alta temperatura, otros detergentes de baja temperatura, otros mejoradores de índice de viscosidad u otros depresores de punto de vertido. Entre tales materiales figuran: terc-alcoholaminas, 4,4'-metilenobis(2,6-di-terc-butilfenol), trialcoholfenoles, tris(dimetilaminometil) fenol, fenotiazina, fenil-alfa-naftilamina, fenil-beta-naftilamina, dialcoholditiofosfatos de cinc, dicitclohexilditiofosfato de cinc, difenilditiofosfato de cinc, dialcoholditiofosfato de bbario, dialcoholditiofosfatos de níquel, sulfonato de petróleo de bario, estroncio o calcio (incluyendo



21

7

5

10

15

20

25

30

los sulfonatos normales y los básicos), alcohilbencenosulfonatos o naftalenosulfonatos de metal alcalinotérreo, alcohilfenatos o alcohilsalicilatos de metal alcalinotérreo, naftenatos de aluminio normales o básicos, fenil-estearatos de metal alcalinotérreo, sales de metal alcalinotérreo de polifenilsulfuros y condensados de alcohilfenol-formaldehído, fosfato de tricresilo, fosfatos de cloroalcoholo, siliconas líquidas, tales como polimetilsiloxanos, octilfenoxietoxietoxietanol, nonilfenoxipolietoxietanoles, anhídrido alqueniilsuccínico y sales derivadas del mismo, aceite de esperma sulfurado o terpenos, poliisobutilenos, copolímeros de acrilatos de alcoholo alto y/o metacrilatos o de éstos y ésteres acrílicos bajos y copolímeros análogos que contienen "monómeros" polares a partir de comómeros tales como metacrilato de dimetilaminoetilo, vinilpiridinas, N-vinil-2-pirrolidinona, o metacrilatos de alcoxipolietoxietilo.

Algunas formulaciones típicas de composiciones lubricantes preparadas disolviendo aditivos en un aceite neutro, son las siguientes:

1) 1 % de dialcohilditiofosfato de cinc, 2 % de un petróleo-sulfonato cálcico básico, 1 % de un copolímero de metacrilatos de estearilo, laurilo y butilo, y 2 % de un copolímero preparado de acuerdo con el procedimiento de este invento a partir de 40 partes en peso de metacrilato de cetil-estearilo, 20 partes de acrilato de laurilo, y 10 partes de metacrilato de octil-decilo, y luego 30 partes de acetato de vinilo;

2) 1 % de dialcohilditiofosfato de cinc, 2 % de un alcohilareno-sulfonato de bario básico, 0,25 % de octil

286516



fenoxietoxietanol, 1 % de un copolímero de metacrilatos de cetilo, laurilo y etilo, 0,5 % de terc-alcoholaminas con un promedio de 14 átomos de carbono, y 2% de un copolímero de este invento partiendo de 75 partes de metacrilato de lauril-miristilo y 25 partes de acetato de vinilo que se ha incorporado por adición demorada catalizada;

3) 1 % de 4,4'-metilenobis(2,6-di-terc-butilfenol), 3 % de una sal cálcica básica de un condensado diisobutilfenol-formaldehido, y 3% de un copolímero de este invento a partir de metacrilatos de estearilo, laurilo y butilo (75 %) y acetato de vinilo (25 %); y

4) 1 % de dialcilditiofosfato de cinc, 1 % de poliisobutileno, 0,5 % de un copolímero depresor del punto de vertido, a partir de metacrilatos de estearilo, laurilo y octilo, y 3% de un copolímero de este invento a partir de metacrilatos de estearilo y laurilo, itaconato de dibutilo, y acetato de vinilo (30 %).

Los copolímeros de injerto preparados de acuerdo con el método de este invento parecen ser más estables que los copolímeros corrientes o los copolímeros no ordenados procedentes de los mismos materiales o los copolímeros preparados a partir de otros tipos de monómeros etilénicamente insaturados, incluso aunque se demore la adición de acetato de vinilo u otro carboxilato bajo. La estabilidad mejorada del copolímero de este invento se refleja en mayor resistencia a las condiciones de cizallamiento, a la escisión por oxidación, y al craqueo térmico. Como resultado de esto, las composiciones que contienen estos copolímeros permanecen eficaces durante más tiempo. La resistencia de las composiciones lubricantes, por tanto, se

21



aumenta, o bien puede emplearse menos copolímero para conseguir una resistencia equivalente.

Los copolímeros de este invento pueden emplearse también en destilados de petróleo para aceites de quemadores, aceites de horno, carburantes Diesel, carburantes jet y gasolinas. Generalmente, basta la presencia de 0,001 % a 0,1 % para dispersar gomas o resinas que puedan formarse mientras se conservan en almacén dichos destilados.

10

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 30 de Marzo de 1962, bajo el número 183,720, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

N O T A

20

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 siguientes:

25

1.- Un procedimiento de preparar copolímeros injertados solubles en aceite que tienen actividad dispersante, caracterizado por las operaciones de polimerizar primero bajo la influencia de un iniciador de la polimerización de radicales libres por lo menos un éster acrílico hasta que se halla polimerizado del 50 al 90%, aproximadamente, para formar una mezcla de polímero de base y monómero, dando dicho éster solubilidad al copolímero injer

30

286516



21 J.

tado final en aceites hidrocarbonados y teniendo la fórmula
la



donde Rm es hidrógeno o un grupo metilo y R es un grupo alcohol de 8 a 24 átomos de carbono, y mezclar luego por lo menos un éster vinílico con dicho polímero de base y dicho monómero, siendo dicho éster vinílico de la fórmula



donde R' es un grupo alcohol con 1 a 3 átomos de carbono y copolimerizar por injerto la mezcla resultante bajo la influencia de un iniciador de la polimerización de radicales libres, proporcionando el éster vinílico 25 a 45%, aproximadamente, del copolímero final, usándose opcionalmente una proporción secundaria de por lo menos otro como número monoetilénicamente insaturado polimerizable por radicales libres, antes o durante la operación de copolimerización por injerto.

2.- Un procedimiento según el punto 1, caracterizado porque dicho éster de fórmula (I) tiene un grupo alcohol de 8 a 18 átomos de carbono, siendo la magnitud media de alcohol suficiente para dar solubilidad en aceite del copolímero final.

3.- Un procedimiento según el punto 1, caracterizado porque dicho éster de fórmula (I) tiene un grupo alcohol de 12 a 18 átomos de carbono, siendo la magnitud media de alcohol suficiente para dar solubilidad en aceite del copolímero final.

4.- Un procedimiento según cualquiera de los pun-

286516



21 JUN

5

tos 1 a 3, caracterizado porque el copolímero de base se forma por copolimerización bajo la influencia de un catalizador de radicales libres de un éster acrílico, por lo menos, de fórmula (I) con una proporción secundaria de por lo menos otro comonómero monoetilénicamente insaturado polimerizable por radicales libres.

10

5.- Un procedimiento según el punto 4, caracterizado porque dicho comonómero monoetilénicamente insaturado polimerizable por radicales libres es de la clase que consiste en ésteres alcohólicos de ácidos maleico, fumárico e itacónico, ácidos acrílico, metacrílico, maleico, fumárico e itacónico, anhídrido maleico, semiamidas de ácido maleico, amidas del ácido acrílico, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, éteres de alcohol vinilo, tioésteres de alcohol vinilo, estireno, alcohilestirenos y ésteres alcohólicos inferiores acrílicos.

15

20

6.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 5, caracterizado porque la polimerización para la formación del polímero de base se lleva a cabo a una temperatura entre 60 y 160°C.

7.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 6, caracterizado porque dicho éster vinílico de fórmula (II) es acetato de vinilo.

25

8.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 7, caracterizado porque dicho iniciador de la polimerización de radicales libres comprende un hidroperóxido orgánico y una sal de amonio cuaternario.

30

9.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 8, caracterizado porque la polimerización se efectúa en presencia de un disolvente orgánico.

286516

10.- Un procedimiento para preparar una composición de aceite, caracterizado por mezclar un aceite y una proporción secundaria de al menos un copolímero injertado soluble en aceite que tiene un polímero de base derivado de al menos un éster acrílico que proporciona solubilidad del copolímero injertado en aceites hidrocarbonados y que tiene la fórmula



donde R_m es hidrógeno o un grupo metilo y R es un grupo alcohol de 8 a 24 átomos de carbono y que tiene copolimerizado por injerto con él un éster vinílico de la fórmula



donde R' es un grupo alcohol con 1 a 3 átomos de carbono, comprendiendo la parte de éster vinílico aproximadamente 25 a 40% del copolímero injertado y comprendiendo el copolímero injertado opcionalmente una proporción secundaria de unidades derivadas de al menos otro monómero monocéticamente insaturado polimerizable por radicales libres.

11.- Un procedimiento según el punto 10, caracterizado porque dicho aceite es un aceite lubricante y se mezcla con él de 0,1 a 10 % de dicho copolímero injertado.

12.- Un procedimiento según el punto 10, caracterizado porque dicho aceite es un aceite combustible y por mezclarlo con 0,001 % a 0,1 % de dicho copolímero injertado.

13.- Un procedimiento de preparar copolímeros injertados solubles en aceite.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-

25



cede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 25 JUN. 1963

Ministro de Estado

286516

G.D.S.