

325945

25



P - 31.556

P. 5979 Sp.

25 ABR. 1966

325945

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ
N.V., entidad holandesa, establecida en 30, Carel van
Bylandtlaan, La Haya, Holanda, por:

" MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE COMPOSICIONES
DE ACEITES LUBRICANTES".

La presente invención se refiere a una composi-
ción de aceite lubricante, para la lubricación de los ci-
lindros de motores que tienen lubricación independiente
para los cilindros y para el cigüeñal, la cual contiene un
5 aceite lubricante y aditivos para aceites lubricantes.

La lubricación de cilindros y pistones de motores
que tienen lubricación independiente para los cilindros y
para el cigüeñal implica problemas que no se encuentran en
la lubricación de cilindro y pistón desde el carter. Es-
10 tos problemas son principalmente debidos al sistema de

325945



lubricación usado en los motores que tienen lubricación in
dependiente para los cilindros y para el cigüeñal: el acei
te lubricante destinado a la lubricación del cilindro y
del pistón es obligado a pasar entre el pistón y el cilin-
5 dro, a través de uno o varios agujeros de la pared del ci-
lindro, y luego se pierde, por ejemplo mediante combus-
tión, por el escape, o por fugas a lo largo del pistón.
Con esta lubricación, llamada "de un solo paso", la dosis
de aceite lubricante se elige de forma que sea lo más baja
10 posible, para limitar lo más posible el consumo de aceite
lubricante. Esto conduce a dificultades desconocidas en
otros tipos de motores, en los que el aceite lubricante cu
bre la pared del cilindro con relativa abundancia, y circu-
la continuamente entre el pistón y el cárter; el aceite,
15 aplicado en cantidades justamente suficientes para la lu-
bricación de cilindro y pistón, debe mantener limpios, ade
más, a la pared del cilindro y a la pared del pistón, así
como los segmentos del pistón, y debe protegerlos contra
la corrosión por ácidos formados por combustión del combus-
20 tible, y debe hacer esto al tiempo que se pierde en gran
parte por combustión.

Además, las dificultades son debidas al hecho de
que estos motores, que son generalmente usados para propul-
sión de barcos y se construyen para grandes potencias,
25 funcionan con combustibles baratos que tienen gran conteni
do de azufre, y dejan una cantidad considerable de resi-
duos tras la combustión.

Ya ha sido hallada una solución para estos pro-
blemas, aplicando emulsiones de agua en aceite que contie-
nen sales (por ejemplo acetato cálcico) disueltas en la fa
30

325945

25



se acuosa, y estabilizadas con emulsivos. Además, se conocen lubricantes que no consisten en emulsiones, sino en un aceite y sales o hidróxidos dispersados en él. El comportamiento de tales lubricantes se considera insuficiente, teniendo también en cuenta las dimensiones y presiones de los motores, cada vez mayores, y particularmente en lo que se refiere al comportamiento contra el desgaste.

Se ha descubierto ahora que estos inconvenientes se pueden superar usando una composición de aceite lubricante que, además de un aceite lubricante, o una mezcla de aceites lubricantes, y una sal y/o hidróxido dispersados, de un metal alcalinotérreo, contiene también uno o más polímeros solubles en aceite, en los que existen grupos carboxilo, grupos anhídrido carboxílico, grupos hidroxilo, grupos epoxi y/o grupos que contienen nitrógeno, los cuales polímeros se pueden considerar como resultantes de la polimerización de compuestos olefínicamente insaturados.

Por tanto, la invención se refiere a una composición de aceite lubricante, para la lubricación de cilindros de motores que tienen lubricación independiente para el cilindro y para el cigüeñal, la cual composición, además de un aceite lubricante, o una mezcla de aceites lubricantes, y una sal y/o un hidróxido dispersados, de un metal alcalinotérreo, contiene también uno o más polímeros solubles en aceite, en los que existen grupos carboxilo, grupos anhídrido carboxílico, grupos hidroxilo, grupos epoxi y/o grupos que contienen nitrógeno, los cuales polímeros se pueden considerar como resultado de la polimerización de compuestos olefínicamente insaturados.

En esta Memoria descriptiva, se ha de considerar



que en el término "grupos polares" solo se incluyen los grupos carboxilo, grupos anhídrido carboxílico, grupos hidroxilo, grupos epoxi y grupos que contienen nitrógeno.

5 El término polímeros, tal como se usa en la Memoria descriptiva y Reivindicaciones de esta solicitud de patente, se refiere a tanto homopolímeros como copolímeros.

10 La combinación de la sal o hidróxido dispersados y el polímero soluble en aceite comunica a la composición de aceite lubricante unas cualidades contra el desgaste que son muy superiores a las que se podrían esperar tomando como base el efecto combinado de los componentes individuales. Este efecto sinérgico es tanto más notable en cuanto que el presente tipo de polímeros solubles en
15 aceite, como tales, es generalmente incapaz de comunicar a un aceite propiedades contra el desgaste, si este aceite se usa para lubricar cilindros de motores que tienen lubricación independiente para el cilindro y para el cigüeñal.

20 Los aceites lubricantes que se pueden aplicar como aceites de base para las composiciones de aceite lubricante según la invención se pueden derivar de, por ejemplo, petróleos crudos, aromáticos, nafténicos o parafínicos. Pueden ser tanto destilados de aceite lubricante como aceites lubricantes residuales. También son muy adecuadas las mezclas de destilados de aceite lubricante y
25 aceites lubricantes residuales. Se prefieren los aceites de base consistentes, totalmente o en proporción del 90% o más, en un destilado de aceite lubricante o una mezcla
30 de destilados de aceite lubricante.

325945

25 ABR.



El intervalo de ebullición de los destilados de aceite lubricante, recalculado para la presión atmosférica, es generalmente de 350 a 550°C.

5 El índice de viscosidad de estos aceites varía, según el tipo de aceite y la técnica de refinamiento aplicada, entre 0 y 120. Como es sabido, los destilados de aceite lubricante de los tipos aromático y nafténico tienen generalmente menor índice de viscosidad que los destilados de aceite lubricante del tipo parafínico. En general se prefieren los destilados de aceite lubricante ligeramente refinados, con índice de viscosidad de 30 o más, por ejemplo un destilado de un aceite crudo nafténico extraído con dióxido de azufre líquido, y tratado posteriormente con tierra.

15 La concentración de la sal o hidróxido dispersados en la composición de aceite lubricante puede variar entre amplios límites, y se puede adaptar al grado de desgaste que se ha de controlar. A título de ejemplo, se pueden citar las concentraciones de 0,01 a 0,5 equivalentes de metal alcalinotérreo por 100 g de composición de aceite lubricante. Si se desea se pueden aplicar también concentraciones mayores o menores.

25 Por metales alcalinotérreos se entiende los metales magnesio, calcio, estroncio y bario. Sus hidróxidos o sales se pueden dispersar en aceite de cualquier forma adecuada. Por ejemplo, los hidróxidos o las sales se pueden dividir finamente en un aceite mineral, con ayuda de un molino coloidal. Otro método adecuado parte de una solución de la sal o hidróxido en un disolvente, la cual se mezcla o emulsifica con aceite, si se desea con ayuda

30



de un emulsivo, tras lo cual se elimina el disolvente de la composición resultante, por evaporación o destilación, dejando una dispersión de la sal o hidróxido en el aceite. Tales métodos han sido descritos en las Patentes británicas 778.468 y 791.413. Sin embargo, se dá preferencia a la preparación en la que la sal o el hidróxido se forman in situ, en presencia de un estabilizador. Se han descrito métodos adecuados para tal fin, por ejemplo, en las Patentes británicas 739.434, 780.058, 786.167, 790.471, 793.608, 795.172, 818.323 y 818.326.

Se puede aplicar una sal tanto orgánica como inorgánica del metal alcalinotérreo. Entre las sales orgánicas se prefieren las de ácidos carboxílicos alifáticos.

De entre las sales inorgánicas de los metales alcalinotérreos, los carbonatos son muy adecuados, ya que son muy fáciles de obtener en forma de dispersiones estables en aceite. Se han mencionado ejemplos de la preparación de dispersiones de carbonatos en las Patentes británicas 786.167, 790.471, 793.608 y 795.172.

Al aplicar un estabilizador en la preparación de las dispersiones en aceite de las sales o hidróxidos de metales alcalinotérreos, se puede usar la cantidad de ellos que es usual en la práctica técnica. Naturalmente, varía con el tipo de estabilizador aplicado.

En la aplicación de sales de ácidos orgánicos como estabilizadores, la cantidad usada se puede expresar como una cierta cantidad de equivalentes por equivalente de sal o hidróxido dispersados. Como ejemplo de la cantidad de estabilizador, expresada mediante esta medida, se puede mencionar una cantidad de 0,1 equivalentes de estabilizador

325945

20



5 por equivalente de sal o hidróxido dispersados; En general basta con una cantidad tan pequeña, 0,05 equivalentes de estabilizador por equivalente de sal o hidróxido dispersados; rara vez se necesita una cantidad mayor de 0,5 equivalentes de estabilizador por equivalente de sal o hidróxido.

10 Son ejemplos de sales de ácidos orgánicos que se pueden usar como estabilizadores las sales de metal alcalinotérreo de ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos y ácidos hidroxicarboxílicos, y las sales de metal alcalinotérreo de ácidos sulfónicos alifáticos y aromáticos. Se dá preferencia a las sales de metal
15 alcalinotérreo de los ácidos carboxílicos alifáticos obtenidos en la industria del petróleo como mezclas, en el refinamiento de fracciones de aceite lubricante, y llamados ácidos nafténicos, aunque también son muy adecuadas para su uso como estabilizadores las sales de ácidos sulfónicos, por ejemplo ácidos sulfónicos preparados por sulfonación de fracciones de aceite aromático, y las sales de ácidos alcohilsalicílicos.

20 La concentración de la dispersión de la sal o hidróxido de metal alcalinotérreo en la composición según la invención puede variar entre amplios límites, como ya se ha indicado. Sin embargo, preferiblemente, se prepara primero una dispersión concentrada de la sal o hidróxido en un aceite, usándose luego el concentrado obtenido para preparar la composición según la invención. Son muy adecuados los concentrados que contienen de 10 a 25% en
25 peso de sal o hidróxido en forma dispersada.

30 El aceite en el que se dispersan las sales o hidróxidos en la preparación de un concentrado, puede ser tanto un aceite lubricante residual como un destilado de aceite lubricante. El concentrado se prepara preferiblemente en un destilado de aceite lubricante. Si el aceite de



base para la composición de aceite lubricante se elige de forma que sea un destilado de aceite lubricante, o una mezcla de destilados de aceite lubricante, el destilado de aceite lubricante en el que se prepara el concentrado no
5 necesita ser el mismo, y puede tener menor viscosidad, por ejemplo.

Los polímeros solubles en aceite en los que existen "grupos polares", según su significado en la presente Solicitud, los cuales polímeros se pueden considerar como
10 resultado de la polimerización de compuestos olefínicamente insaturados, son ya conocidos en parte como aditivos para aceites lubricantes, debido a que algunos de estos polímeros son capaces de comunicar propiedades detergentes a un aceite.

15 En principio, la preparación de los presentes polímeros puede tener lugar de tres formas.

Primero, estos polímeros se pueden preparar por polimerización directa de compuestos olefínicamente insaturados que contienen "grupos polares", al menos en parte.

20 Los polímeros se pueden preparar también por polimerización de compuestos olefínicamente insaturados que no contienen "grupos polares", y por tratamiento posterior del polímero, como resultado del cual se incorporan "grupos polares" en el polímero.

25 Finalmente, un polímero obtenido por polimerización de compuestos olefínicamente insaturados que contengan, al menos en parte, "grupos polares", se puede someter a un tratamiento posterior, como resultado del cual los "grupos polares" se convierten en "grupos polares" de un
30 tipo distinto.

325945 25 AB



Como polímeros con "grupos polares", se pueden usar polímeros que solo contengan "grupos polares" de un tipo, y polímeros que contengan "grupos polares" distintos entre sí.

5 Los compuestos que solo contienen "grupos polares" de un tipo se pueden obtener por homopolimerización de un monómero que tenga un tipo de "grupo polar", o por copolimerización de distintos monómeros en los que los "grupos polares" sean similares. Si se desea, también pueden estar presentes en la mezcla que se ha de polimerizar algunos monómeros que no contengan "grupos polares". Los polímeros que contienen diferentes "grupos polares" se pueden obtener por homopolimerización de un monómero en el que existan distintos "grupos polares", o por copolimerización de distintos monómeros en los que los "grupos polares" sean diferentes. También en este caso pueden estar presentes en la mezcla que se ha de polimerizar algunos monómeros que no contengan "grupos polares".

20 Los monómeros olefinicamente insaturados que contienen "grupos polares" se pueden clasificar como sigue, dependiendo esta clasificación del tipo de "grupos polares" que contienen:

1. Monómeros que contienen grupos carboxilo, tales como el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico y maleato de monododecilo.

2. Monómeros que contienen grupos anhídrido carboxílico, tal como el anhídrido maleico.

3. Monómeros que contienen grupos hidroxilo, tales como alcohol alílico, metacrilato de beta-hidroxietilo



y monometacrilato de pentaeritrita.

4. Monómeros que contienen grupos epoxi, tales como metacrilato de glicidilo y éter glicidilvinílico.

5 5. Monómeros en los que hay grupos que contienen nitrógeno, tales como: (a) monómeros en los que el nitrógeno está presente en forma de nitrilo, por ejemplo acrilonitrilo y acrilato de beta-cianoetilo; (b) monómeros en los que el nitrógeno está presente en forma de amida, por ejemplo acrilamida y N-octadecilmetacrilamida; (c) monómeros
10 en los que el nitrógeno está presente en forma de nitrógeno unido heterocíclicamente, por ejemplo vinilpiridina y N-vinilpirrolidona; (d) monómeros en los que el nitrógeno está presente en forma de imida, por ejemplo laurilmaleimida y N-vinilsuccinimida; (e) monómeros en los que el nitrógeno está presente como amina, por ejemplo p-aminoestireno
15 y éter beta-aminoetilvinílico.

6. Monómeros en los que hay presentes "grupos polares" distintos, tales como: (a) monómeros en los que hay presente nitrógeno en forma de imida en combinación con nitrógeno en forma de amina, por ejemplo el producto de reacción de anhídrido maleico y tetraetilémpentamina; (b) monómeros en los que hay presente nitrógeno en forma de amida en combinación con nitrógeno en forma de amina, por ejemplo N-(beta-dimetilaminoetil)-acrilamida; (c) monómeros en
20 los que hay presente nitrógeno en forma de nitrilo en combinación con nitrógeno en forma de amina, por ejemplo acrilato de N-ciano-N-terc-dodecilaminoetilo; (d) monómeros en los que hay presente nitrógeno en forma de amida en combinación con hidroxilo, por ejemplo N-(beta-hidroxietyl)-metacrilamida y diamida N,N'-di-(beta-hidroxietyl)-maleica.
25
30

325945

25 AB



Son ejemplos de monómeros olefinicamente insaturados que no contienen "grupos polares", que se pueden copolimerizar con monómeros que contienen "grupos polares", los ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos saturados, tales como palmitato de vinilo y estearato de vinilo; los ésteres alílicos de ácidos monocarboxílicos saturados, tales como laurato de alilo y miristato de alilo; ésteres alcohólicos de ácidos monocarboxílicos insaturados, tales como acrilato de laurilo y metacrilato de estearilo; ésteres dialcohólicos de ácidos dicarboxílicos insaturados, tales como fumarato de dilaurilo y maleato de diestearilo; éteres alcoholvinílicos tales como éter laurilvinílico y éter estearilvinílico; monocolefinas tales como isobuteno y estireno; diolefinas tales como butadieno e isopreno; ésteres carbonato de alcoholalilo, tales como ésteres carbonato de alcoholo (C₈-C₁₈) alilo.

Como ejemplos de polímeros solubles en aceite, obtenidos por polimerización directa de compuestos olefinicamente insaturados que contienen, al menos en parte, "grupos polares", según su significado en la presente Solicitud, se pueden mencionar los siguientes compuestos.

Polímeros que solo contienen grupos carboxilo como "grupos polares", tales como copolímeros de ácidos monocarboxílicos insaturados con ésteres alcohólicos de ácidos monocarboxílicos insaturados, o con monocolefinas.

Polímeros que solo contienen grupos anhídrido carboxílico como "grupos polares", tales como copolímeros de anhídridos de ácidos dicarboxílicos insaturados con ésteres alcohólicos de ácidos monocarboxílicos insaturados, o con ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos satura-



dos.

Polímeros que solo contienen grupos hidroxilo como "grupos polares", tales como copolímeros de alcoholes insaturados, ésteres hidroxialcohólicos de ácidos monocarboxílicos insaturados, y ésteres parciales de polialcoholes y ácidos monocarboxílicos insaturados con ésteres alcohólicos de ácidos monocarboxílicos insaturados.

Polímeros que solo contienen grupos epoxi como "grupos polares", tales como copolímeros de ésteres glicídicos de ácidos monocarboxílicos insaturados, con ésteres alcohólicos de ácidos monocarboxílicos insaturados.

Polímeros en los que solo hay presentes como "grupos polares" grupos que contienen nitrógeno, de uno y el mismo tipo, tales como copolímeros de amidas, nitrilos, aminas, imidas y compuestos heterocíclicos insaturados, con ésteres alcohólicos de ácidos monocarboxílicos insaturados.

Polímeros que como "grupos polares" contienen tanto grupos carboxilo como grupos que contienen nitrógeno, tales como copolímeros de ácidos monocarboxílicos insaturados con amidas de ácidos monocarboxílicos insaturados, y con monómeros que no contienen "grupos polares".

Polímeros que como "grupos polares" contienen tanto grupos carboxilo como grupos hidroxilo, tales como copolímeros de ácidos monocarboxílicos insaturados con ésteres hidroxialcohólicos de ácidos monocarboxílicos insaturados, o con ésteres parciales de polialcoholes y ácidos monocarboxílicos insaturados, y con monómeros que no contienen "grupos polares".

Polímeros que como "grupos polares" contienen tan

325945

25 ABP



to grupos hidroxilo como grupos amida, tales como copolíme-
ros de amidas N-hidroxiálcohol-sustituídas de ácidos mono-
carboxílicos insaturados, con monómeros que no contienen
"grupos polares".

5 Polímeros que como "grupos polares" contienen
tanto grupos amida como grupos amina, tales como copolíme-
ros de amidas N-aminoálcohol-sustituídas de ácidos monocar-
boxílicos insaturados, con ésteres alcohólicos de ácidos
10 monocarboxílicos insaturados, y copolímeros de amidas insa-
turadas con aminas insaturadas y con monómeros que no con-
tienen "grupos polares".

 Polímeros en los que hay presentes como "grupos
polares" tanto grupos amida como grupos que contienen ni-
trógeno unido heterocíclicamente, tales como copolímeros
15 de amidas insaturadas con vinilpiridina, o derivados de la
misma, o con monómeros que no contienen "grupos polares".

 Polímeros que como "grupos polares" contienen
tanto grupos imida como grupos amina, tales como copolíme-
ros de imidas de anhídridos dicarboxílicos saturados y po-
20 lialcoholépoliaminas con ésteres alcohólicos de ácidos mo-
nocarboxílicos insaturados.

 Polímeros que contienen como "grupos polares"
tanto grupos nitrilo como grupos amina, tales como copolí-
meros de ésteres N-ciano-N-alcoholaminoalcohólicos de áci-
25 dos monocarboxílicos insaturados, con ésteres alcohólicos
de ácidos monocarboxílicos insaturados.

 Como ejemplos de polímeros solubles en aceite ob-
tenidos por polimerización de compuestos olefinicamente in-
saturados, que no contienen "grupos polares", los cuales
30 polímeros se han sometido a un tratamiento posterior como



resultado del cual se han incorporado "grupos polares" en el polímero, se pueden mencionar los siguientes compuestos:

5 Homopolímeros de ésteres alcohólicos de ácidos monocarboxílicos insaturados, o copolímeros de ésteres alcohólicos de ácidos monocarboxílicos insaturados, entre si o con monoolefinas, los cuales polímeros se han sometido a aminólisis con una mono- o poliamina, en los cuales los grupos éster "no polares" se han convertido en grupos amida "polares".

10 Homopolímeros de ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos saturados, o copolímeros de ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos saturados con monoolefinas, los cuales polímeros se han sometido a una hidrólisis en la que los grupos éster "no polares" se han convertido en grupos hidroxilo "polares".

15 Homopolímeros de ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos saturados o copolímeros de ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos saturados con monoolefinas, los cuales polímeros se han sometido a una hidrólisis y se han tratado después con un alcoholisocianato, donde los grupos éster "no polares" se han convertido en grupos carbamato "polares", a través de grupos hidroxilo "polares".

20 Homopolímeros de aldehidos insaturados y alcoholvinilcetonas, los cuales polímeros se han tratado con una amina primaria en la que los grupos carbonilo "no polares" se han convertido en grupos imina "polares".

25 Copolímeros de aldehidos saturados y ésteres alcohólicos de ácidos monocarboxílicos insaturados, los cuales polímeros se han tratado con hidroxilamina, donde los grupos carbonilo "no polares" han sido convertidos en grupos oxima

30

325945

25 A



"polares".

Homopolímeros de ésteres vinílicos de ácidos mono
carboxílicos saturados, los cuales polímeros se han hidroliz
5 zado parcialmente, y después se han tratado con acrilonitri
lo, donde los grupos éster "no polares" han sido convertidos
en grupos éter cianoetílico "polares", a través de grupos hi-
droxilo "polares".

Como ejemplos de polímeros solubles en aceite, ob
tenidos por polimerización de compuestos olefinicamente in-
10 saturados que contienen "grupos polares", al menos en parte,
los cuales polímeros se han sometido a un tratamiento poste-
rior como resultado del cual los "grupos polares" han sido
convertidos en "grupos polares" de distinto tipo, se pueden
mencionar los siguientes compuestos:

15 Copolímeros de anhídridos de ácidos dicarboxílicos
insaturados con monoolefinas, u otros monómeros sin "grupos
polares", los cuales polímeros se han tratado con una amina
primaria en la que los grupos anhídrido carboxílico "polares"
se han convertido en grupos imida "polares".

20 Copolímeros de ácidos monocarboxílicos insaturados
con ésteres alcohólicos de ácidos monocarboxílicos insatura-
dos, los cuales polímeros se han etoxilado con óxido de eti-
leno, donde los grupos carboxilo polares" se han convertido
en "grupos hidroxietilo polares".

25 En general, basta con la incorporación de un polí-
mero soluble en aceite, en la composición de aceite lubrican-
te. Si se desea, en la composición de aceite lubricante se
pueden incorporar dos o más polímeros solubles en aceite. Se
prefieren los siguientes polímeros.

30 Copolímeros de compuestos olefinicamente insaturados



que contienen nitrógeno heterocíclicos con ésteres alcohólicos de ácidos monocarboxílicos insaturados, preferiblemente copolímeros de pirrolidonas vinyl-sustituídas, o piridinas vinyl-sustituídas, con ésteres alcohólicos de ácidos monocarboxílicos insaturados, particularmente un copolímero de N-vinilpirrolidona con una mezcla de metacrilatos de alcohol de 4 a 18 átomos de carbono en el grupo alcohol, y un copolímero de 2-metil-5-vinilpiridina con una mezcla de metacrilato de metilo, laurilo y estearilo.

Copolímeros de ácidos monocarboxílicos insaturados con ésteres alcohólicos de ácidos monocarboxílicos insaturados, los cuales polímeros han sido tratados con óxido de alcoholeno, en particular un copolímero de ácido metacrílico con metacrilato de laurilo y metacrilato de estearilo, el cual polímero ha sido tratado con óxido de etileno.

La concentración con que se aplican los polímeros solubles en aceite puede variar entre amplios límites, según la naturaleza, estructura y peso molecular del polímero a aplicar, y el efecto contra el desgaste que se ha de conseguir. En algunos casos, una cantidad tan pequeña como 0,1% en peso, calculado sobre la composición de aceite lubricante, basta para alcanzar el efecto sinérgico contra el desgaste. En la mayoría de los casos, una cantidad del 10% en peso es ampliamente suficiente. En algunos casos se pueden aplicar también concentraciones mayores y menores que las antes mencionadas.

Los polímeros solubles en aceite se aplican como un componente de la composición de aceite lubricante. No necesitan poseer propiedades de aceite lubricante por sí mismos, y su viscosidad no necesita estar, por tanto, en el intervalo de viscosidades usual para los aceites lubricantes. En conse

325945

25 ABR 1950



cuencia, se pueden aplicar polímeros solubles en aceites de viscosidad divergente, y en consecuencia de peso molecular divergente.

5 Se pueden preparar unas composiciones según la invención particularmente buenas, a partir de un destilado de aceite lubricante refinado con dióxido de azufre líquido, y tratado posteriormente con tierra, que tenga un índice de viscosidad de 30 a 60, y una viscosidad a 50°C de 60 a 75 cs, una dispersión concentrada de carbonato cálcico, estabilizada con naftenato cálcico en cantidad de 0,08 a 0,12 equivalentes de naftenato cálcico por equivalente de carbonato cálcico dispersado, en un aceite mineral de viscosidad a 50°C comprendida entre 7,0 y 21 cs, y como polímero soluble en aceite un copolímero de acrilatos o metacrilatos con pirrolidonas vinyl-sustituídas o piridinas vinyl-sustituídas, o un copolímero etoxilado de ácido acrílico o ácido metacrílico con acrilatos o metacrilatos.

10 La invención se aclarará a continuación con ayuda de los siguientes ejemplos.

20

Ejemplo 1

Aceite de base (destilado de aceite lubricante nafténico con índice de viscosidad igual a 45, y viscosidad a 50°C igual a 68 cs, y a 98,9°C igual a 10,2 cs).....65,2% en peso Copolímero de metacrilato de laurilo con metacrilato de estearilo y ácido metacrílico, en relación molar de 5:5:4, los grupos carboxilo del gual polímero habían sido convertidos en grupos hidroxietilo, con ayuda de óxido de etileno; peso molecular medio del polímero, 1.200.000 . . . 0,8% en peso . Concentrado de carbonato cálcico dispersado en destilados de aceite lubricante, estabilizado con 0,10 equivalentes de naftenato

30

325945



cálcico; contenido de Ca, 7,35% en peso. 34,0% en peso

Ejemplo 2

- 5 Aceite de base del Ejemplo 1 65,2% en peso
- Copolímero de una mezcla de metacrilatos de alcoholito con de 4 a 18 átomos de carbono en el grupo alcoholito, con N-vinil-pirrolidona, en relación molar de aproximadamente 7,5:1;
- 10 peso molecular medio del polímero, 800.000..... 0,8% en peso
- Concentrado de carbonato cálcico dispersado, según el Ejemplo 1. 34,0% en peso

Ejemplo 3

- 15 Aceite de base del Ejemplo 1. 65, 2% en peso
- Copolímero de metacrilato de metilo, metacrilato de laurilo y metacrilato de estearilo con 2-metil-5-vinilpiridina, en relación en peso igual a 16,0:49,7:29,3:5,0; peso molecular medio del polímero, 800.000. 0,8% en peso
- 20 Concentrado de sal cálcica dispersada, del Ejemplo 1. 34,% en peso

Aceite de referencia

- 25 Aceite de base (aceite lubricante nafténico residual, con viscosidad de 16,12 cs a 98,9°C)... 66% en peso
- Concentrado de carbonato cálcico dispersado, del Ejemplo 1. 34% en peso

30 Los aceites se ensayaron en un motor Werkspoor DM 1. Se trata de un motor de 4 tiempos, de un solo cilindro, diámetro x desplazamiento del pistón igual a 320 x 450 mm. Este motor tiene lubricación independiente para el cilindro y el

325945

25 ABR



cigüeñal. La duración del ensayo fué de 13 horas con una carga de 50 HP y a velocidad de 250 rpm.

5 El cilindro fué lubricado con los aceites antes mencionados. El combustible fué un aceite combustible fuel oil residual con un contenido de azufre del 3,5%.

Los resultados del ensayo se relacionan en la siguiente tabla.

Ensayo Werkspoor de 13 horas

	<u>Aceite ensayado</u>	<u>Contenido de hierro en el aceite que goteaba del cilindro, %</u>
10	Aceite del Ejemplo 1	0,025
	Aceite del Ejemplo 2	0,025
	Aceite del Ejemplo 3	0,028
	Aceite de referencia	0,034

15 Estos ejemplos muestran el beneficioso efecto contra el desgaste obtenido con un aceite según la invención, en comparación con el de un aceite de referencia con el mismo contenido de metal que el aceite según la invención.

20 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 27 de abril de 1.965 nº 65-05344, se acoge a los beneficios del artº 51 del vigente estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

25 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 siguiente:

1.- Mejoras introducidas en la fabricación de composiciones de aceites lubricantes para la lubricación de ci



5 lindros de motores que tienen lubricación independiente pa-
ra el cilindro y para el cigüeñal, caracterizados porque
además de un aceite lubricante, o mezcla de aceites lubri-
cantes, y una sal y/o hidróxido dispersados, de un metal al-
calinotérreo, contiene también uno o más polímeros solubles
10 en aceite, en los que existen grupos carboxilo, grupos anhi-
drido carboxílico, grupos hidroxilo, grupos epoxi y/o grupos
que contienen nitrógeno, los cuales polímeros se pueden con-
siderar como resultado de la polimerización de compuestos ole-
fínicamente insaturados.

2.- Mejoras según el punto 1, caracterizadas porque
el 90%, o más, del aceite lubricante consiste en un destilado
de aceite lubricante.

15 3.- Mejoras según el punto 1 o 2, caracterizadas
porque el aceite lubricante es un destilado de aceite lubri-
cante.

20 4.- Mejoras según cualquiera de los puntos preceden-
tes, caracterizadas porque el destilado de aceite lubricante
es un destilado ligeramente refinado, con índice de viscosi-
dad igual a 30, o mayor.

25 5.- Mejoras según cualquiera de los puntos preceden-
tes, caracterizadas porque el destilado de aceite lubricante
es un destilado de un aceite crudo nafténico que ha sido re-
finado con dióxido de azufre líquido, y tratado posteriormen-
te con tierra.

6.- Mejoras según cualquiera de los puntos preceden-
tes, caracterizadas porque el contenido de sal o hidróxido dis-
persados es de 0,01 a 0,5 equivalentes de metal alcalinotérreo
por 100 g de composición de aceite lubricante,

30 7.- Mejoras según cualquiera de los puntos preceden-

325945

25 A



tes, caracterizadas porque las composiciones contienen una sal o hidróxido dispersados, la cual dispersión ha sido preparada con un estabilizador.

5 8.- Mejoras según cualquiera de los puntos precedentes, caracterizadas porque la dispersión se ha preparado con una sal de un ácido orgánico, como estabilizador, en cantidad de 0,05 a 0,5 equivalentes de estabilizador por equivalente de sal o hidróxido dispersados.

10 9.- Mejoras según cualquiera de los puntos precedentes, caracterizadas porque el estabilizador es una sal de metal alcalinotérreo de un ácido nafténico.

15 10.- Mejoras según cualquiera de los puntos precedentes, caracterizadas porque se usa una dispersión concentrada que contiene de 10 a 25% en peso de sal o hidróxido, en un aceite lubricante como aceite de base.

11.- Mejoras según cualquiera de los puntos precedentes, caracterizadas porque las composiciones contienen un carbnato dispersado, de un metal alcalinotérreo.

20 12.- Mejoras según cualquiera de los puntos precedentes, caracterizadas porque el polímero ha sido obtenido por polimerización directa de compuestos olefinicamente insaturados que contienen, al menos en parte, grupos carboxilo, grupos anhídrido carboxílico, grupos hidroxilo, grupos epoxi y/o grupos que contienen nitrógeno.

25 13.- Mejoras según cualquiera de los puntos precedentes, caracterizadas porque el polímero ha sido obtenido por polimerización de compuestos olefinicamente insaturados que no contienen grupos carboxilo, grupos anhídrido carboxílico, grupos hidroxilo, grupos epoxi y/o grupos que contienen nitróge-
30 no, el cual polímero ha sido sometido a un tratamiento poste-



rior como resultado del cual se han incorporado en el polí-
mero uno o más de los grupos antes mencionados.

5 14.-Mejoras según cualquiera de los puntos prece-
dentes, caracterizadas porque el polímero ha sido obtenido
por polimerización de compuestos olefínicamente insaturados
que contienen, al menos en parte, grupos carboxilo, grupos
anhídrido carboxílico, grupos hidroxilo, grupos epoxi y/o
grupos que contienen nitrógeno, el cual polímero ha sido so-
10 metido a un tratamiento posterior, como resultado del cual
los grupos antes mencionados, presentes en el polímero, han
sido convertidos en grupos de tipo distinto, también perte-
necientes a los grupos antes mencionados.

15 15.- Mejoras según cualquiera de los puntos ante-
riores, caracterizadas porque el polímero es un copolímero
de compuestos olefínicamente insaturados que contienen nitró-
geno heterocíclico, con ésteres alcohólicos de ácidos mono-
carboxílicos insaturados.

20 16.- Mejoras según cualquiera de los puntos prece-
dentes, caracterizadas porque el polímero es un copolímero de
pirrolidonas vinil-sustituídas, o piridinas vinil-sustituídas,
con ésteres alcohólicos de ácidos monocarboxílicos insatura-
dos.

25 17.- Mejoras según cualquiera de los puntos prece-
dentes, caracterizadas porque el polímero es un copolímero
de N-vinil-pirrolidona con una mezcla de metacrilatos de al-
coholo de 4 a 18 átomos de carbono en el grupo alcoholo.

30 18.- Mejoras según cualquiera de los puntos prece-
dentes, caracterizadas porque el polímero es un copolímero
de 2-metil-5-vinilpiridina con una mezcla de metacrilato de
metilo, de laurilo y de estearilo.

325945

20



5 19.- Mejoras según cualquiera de los puntos prece-
dentes, caracterizadas porque el polímero es un copolímero
de ácidos monocarboxílicos insaturados con ésteres alcohóli-
cos de ácidos monocarboxílicos insaturados, los cuales copo-
límeros han sido tratados con óxido de alcoholeno.

10 20.- Mejoras según cualquiera de los puntos prece-
dentes, caracterizadas porque el polímero es un copolímero
de ácido metacrílico con metacrilato de laurilo y metacri-
lato de estearilo, el cual copolímero ha sido tratado con óxido
de etileno.

15 21.- Mejoras según cualquiera de los puntos preceden-
tes, caracterizadas porque las composiciones contienen aceite
lubricante destilado, refinado con dióxido de azufre líquido,
y tratado posteriormente con tierra, con un índice de viscosi-
dad de 30 a 60, y una viscosidad a 50°C comprendida entre
60 y 75 cs, una dispersión concentrada de carbonato cálcico,
estabilizadas con naftenato cálcico en cantidad de 0,08 a
0,12 equivalentes de naftenato cálcico por equivalente de car-
bonato cálcico dispersado, en un aceite mineral de viscosidad
20 a 60°C comprendida entre 7 y 12 cs, y, como polímero soluble
en aceite, un copolímero de acrilatos o metacrilatos con pi-
rrolidonas vinil-sustituídas o piridinas vinil-sustituídas,
o un copolímero etoxilado de ácido acrílico o ácido metacrí-
lico con acrilatos o metacrilatos,

25 22.- Mejoras introducidas en la fabricación de
composiciones de aceites lubricantes.

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

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

Madrid 25 ABR. 1966

TRR/.

P.A.

- 23 -

Alberto de Elizaburu
Por Poder.