

P.- 33.618

A 91698
BL. U.S. 516.137/539.633
IJ (AMS)



334382

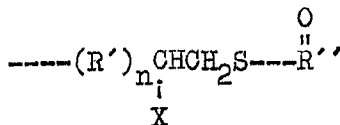
MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
e n
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de ROHM & HAAS COMPANY, entidad norteamericana,
establecida en Independence Mall West, Filadelfia, Pensilva-
nia, Estados Unidos de América, por:

"METODO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION ADECUADA PARA SU USO
COMO DISPERSANTE"

=====
La presente invención se refiere a nuevos polímeros so-
lubles en aceite, y a composiciones lubricantes y combustibles
que los contienen.

Más en particular, la invención se refiere a polímeros
5 solubles en aceite, y a composiciones que los contienen, donde
dichos polímeros contienen al menos 0,5%, y hasta aproximada-
mente 60% en peso de un monómero que contiene el grupo:





donde R' es un grupo alcoholénoxi de 2 a 5 átomos de carbono, o una mezcla de estos grupos alcoholénoxi; R'' es un grupo alcoholilo de 1 a 18 átomos de carbono; X es hidrógeno o metilo; y n es un entero que tiene un valor de 1 a 50.

5 Los valiosos polímeros de la presente invención actúan como dispersantes, reductores del punto de vertido o congelación, agentes contra la corrosión, mejoradores del índice de viscosidad, osimultaneamente en dos o más cualesquiera de estas propiedades, cuando se incorporan en un
10 producto adecuado de petróleo en el que dichos polímeros constituyen al menos el 0,001% del peso total de la composición. Dichos polímeros son particularmente valiosos como dispersantes de lodos, cuando se incorporan en un aceite lubricante a usar en el cárter de cigüeñal de motores de
15 encendido por chispa.

 Para marchar con los rápidos perfeccionamientos de los diversos motores de combustión interna, especialmente los usados es automóviles y camiones, se ha dirigido gran cantidad de atención al perfeccionamiento de los lubricantes usados en estos motores. Desde luego, como es bien sabido en latécnica, los perfeccionamientos de dichos lubricantes han sido provocados por incorporación de diversos
20 aditivos, en aceites de petróleo adecuados para fines de lubricación. Los aditivos usados en cualquier composición
25 de aceite concreta dependen de las propiedades que se deseen obtener en tal composición. Generalmente, tales aditivos constituyen una pequeña parte de la composición lubricante.

 Como es bien sabido en la técnica, se forman depósitos sobre las superficies de los motores, debido a una
30 variedad de razones. Aunque ciertos aditivos, especialmen-



te las sales que contienen metales, y el propio aceite, han contribuido a la formación de depósitos sobre las superficies de los motores, las fuentes principales de tales depósitos consisten en aldehidos, ácidos oxiácidos y otros productos de combustión del combustible, parcialmente oxidados, análogamente reactivos. Muchos de estos productos de combustión son arrastrados al cárter del motor, junto con otros gases que escapan. Estos productos son generalmente insolubles, o solo parcialmente solubles, en el aceite, y por tanto tienden a separarse del aceite y a adherirse a las superficies del motor. En cualquier caso, debido a las condiciones de alta temperatura reinantes en el motor, estos productos de oxidación se polimerizan rápidamente, formando masas sólidas que se depositan facilmente en las superficies del motor.

Además del problema de los depósitos en el motor, los productos de combustión del combustible provocan excesivo desgaste de los segmentos del pistón y de las paredes del cilindro. Este desgaste prevalece especialmente cuando el motor esté trabajando bajo condiciones relativamente frías, es decir, a temperaturas menores de aproximadamente 66°C. A estas temperaturas hay acumulación de humedad y productos ácidos sobre las superficies del motor, y esta acumulación es la que promueve el desgaste de dichas piezas del motor.

Los aditivos usados en el aceite, para contrarrestar estos problemas, se conocen generalmente como detergentes o dispersantes, Las características deseables de un detergente o dispersante son que sea capaz de solubilizar o emulsificar, en el lubricante en el que se incorpora, gran-

10



5

10

des cantidades de los muchos productos de oxidación parcial del combustible que pueden ser arrastrados al aceite, y también su capacidad para mantener en suspensión en el aceite los diversos materiales polímeros sólidos que están presentes en él. Además, tal detergente o dispersante debe ser capaz de ser mezclado con otros numerosos aditivos que se pueden usar en cualquier composición lubricante concreta. Además, tal detergente o dispersante debe estar exento de metales, de forma que no sea por sí mismo una fuente de depósitos en el motor. También es muy importante que un detergente o dispersante sea capaz de comunicar sus características de detergencia o dispersión durante extensos periodos de tiempo.

15

20

Los polímeros de la presente invención poseen las características enumeradas en alto grado, y por tanto resultan ser unos aditivos extremadamente útiles para composiciones lubricantes. Son particularmente valiosos cuando se incorporan en composiciones lubricantes que se han de usar en motores de combustión interna que requieran un lubricante que permita que el motor trabaje con gran nivel de eficacia durante largos periodos de tiempo.

25

Los polímeros de la presente invención están exentos de metales o de cualquier otro componente inorgánico que produzca ceniza. Por tanto, no tenderán a formar depósitos ellos mismos, como resultado de descomposición a alta temperatura.

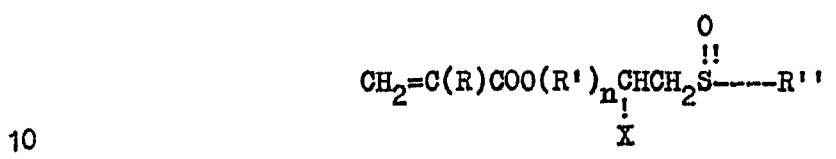
30

Ha habido gran actividad respecto a la búsqueda de polímeros solubles en aceite y exentos de ceniza, que tengan propiedades de detergencia y dispersión, que se pudieran usar en composiciones lubricantes que requieren la

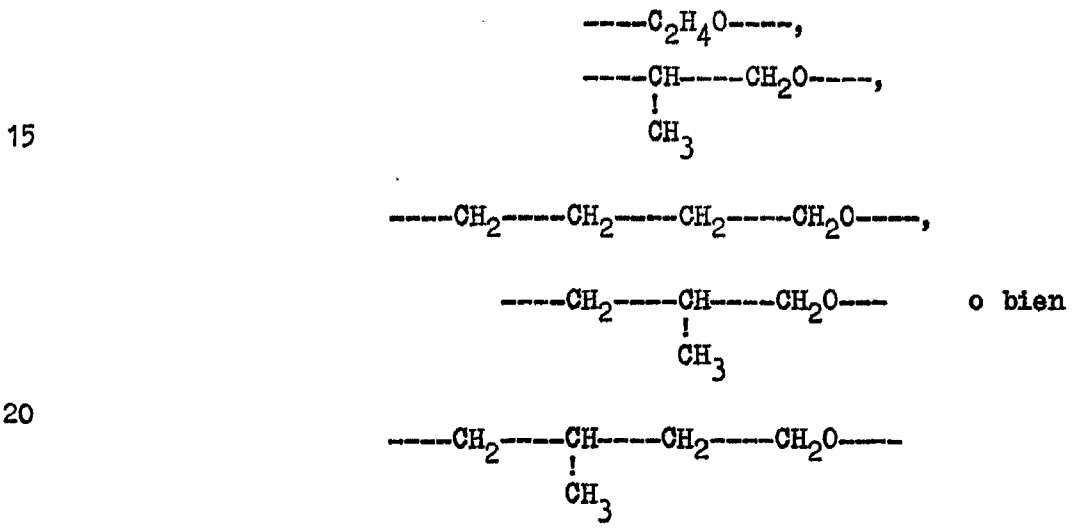


conservación de dichas propiedades de detergencia y dispersión durante períodos extensos de tiempo. La técnica relacionada, en este campo, está indicada por las Patentes EE.UU. números. 2.892.783, 2.925.406, 3.102.863 y 3.189.586, y la Patente británica número 985.989.

Los monómeros de sulfóxido usados para preparar los polímeros de la invención son aquellos de fórmula:



donde R es hidrógeno o metilo; R' es un grupo alcoholénoxi de 2 a 5 átomos de carbono, tal como:



o una mezcla de estos grupos alcoholénoxi en cualquier proporción; R'' es un grupo alcohol de 1 a 18 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono; X es hidrógeno o metilo; y n es un entero que tiene un valor de 1 a 50, preferiblemente de 1 a 15.

Aunque los polímeros proporcionados por la invención pueden ser homopolímeros, cuando las unidades contienen grupo oleófilos de cadena larga, que hacen al polímero



soluble en aceite, se prefiere generalmente preparar copolímeros de los sulfóxidos monómeros con comonómeros menos caros, adecuados para comunicar al copolímero resultante solubilidad en aceite. Con el término "soluble en aceite" tal como se emplea en toda la Memoria descriptiva y Reivindicaciones, en relación con los polímeros de la presente invención, se pretende indicar que el polímero en cuestión es soluble en una base lubricante o combustible, en magnitud de al menos 0,001% en peso. Se pueden usar como bases las siguientes: (a) un combustible hidrocarbonado, tal como gasolina o queroseno; (b) un aceite hidrocarbonado, tal como combustible diesel, aceite de calentamiento o aceite lubricante; (c) una base de aceite lubricante sintético que comprende ésteres o poliésteres; y (d) un fluido hidráulico que comprende hidrocarburos y/o ésteres.

Los comonómeros elegidos para preparar los copolímeros de la presente invención, desde luego, estarán impuestos por muchas variables, tales como los gastos implicados, su solubilidad en aceite, el sulfóxido monómero con el que se han de copolimerizar, y otras, como lo entenderán las personas versadas en la técnica. Como comonómeros adecuados para la invención, se pueden emplear carboxilatos de vinilo de hasta 20 átomos de carbono, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, laurato de vinilo y esterearato de vinilo. Además, son comonómeros análogamente adecuados los ésteres de ácidos carboxílicos alfa, beta-monoetilénicamente insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico o ácido aconítico, con un alcohol que tenga de 1 a 24 átomos de carbono, alcohol bencílico,



un alcohol bencílico alcohol-sustituído, o fenol. Preferi-
blemente se emplea un alcohol alifático saturado que tenga
de 4 a 18 átomos de carbono. Sin embargo, también son muy
útiles los alcoholes aralcohílicos tales como alcohol ben-
cílico, o un alcohol bencílico alcohol-sustituído, tal co-
mo alcohol dodecibencílico.

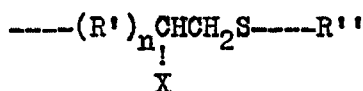
Como se ha indicado antes, según el sulfóxido
monómero concretamente usado, y el aceite concreto en el
que se requiera la solubilidad, la elección del comonóme-
ro puede variar desde un comonómero de peso molecular rela-
tivamente bajo, tal como acrilato o metacrilato de metilo,
o acrilato o metacrilato de etilo, hasta un éster que ten-
ga grupos de cadena más larga en su resto alcohólico, tal
como butilo, amilo, hexilo o ciclohexilo, hasta el éster
alcohílico de cadena larga que tiene de 8 a 18, incluso 24,
átomos de carbono, que son generalmente los preferidos, tal
como n-octilo, 2-etil-hexilo, terc-octilo, decilo, dodeci-
lo, tridecilo, miristilo, cetilo, hexadecilo, octadecilo,
eicosilo o docosilo. El componente comonómero de los copo-
límeros puede estar constituido ventajosamente por una
mezcla de estos diversos ésteres monómeros. Entre los ejem-
plos de las mezclas se incluyen las mezclas comerciales ta-
les como las obtenidas esterificando ácido metacrílico o
ácido acrílico con un alcohol mixto, tal como una mezcla
de aproximadamente 70% de alcohol láurico con aproximadamen-
te 30% de alcohol mirístico. Además de los ésteres simples
mencionados como comonómeros, se pueden usar tioésteres ob-
tenidos a partir de cualquiera de los ácidos insaturados
mencionados y de un mercaptano C_1 a C_{18} , preferiblemente
un mercaptano de C_8 a C_{18} .



Entre otros comonomeros típicos que se pueden introducir en los copolímeros de la invención, en cantidad sustancial, se incluyen el acrilonitrilo, cloruro de vinilideno, estireno, viniltolueno, alfa-metilestireno, itaconato de dimetilo, itaconato de dibutilo, itaconato de dioctilo, itaconato de didodecilo, itanonato de dicetilo, itaconato de octadecil butilo, fumarato de didodecilo, octanoato de vinilo, éter vinil dodecílico, tioéter vinil tetradecílico, tioéter vinil butílico, metacrilato de butoxietilo, metacrilato de dodecilo xietilo y metacrilato de docecilo xietilo. También se pueden usar pequeñas cantidades de ácidos monocarboxílicos alfa, beta-etilénicamente insaturados, de 3 a 18 átomos de carbono cada uno, o ácidos alfa-, beta-dicarboxílicos de 4 a 12 átomos de carbono cada uno, o anhídridos, o monoésteres o monoamidas de ellos. Entre los ejemplos se incluyen el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maléico y ácido fumárico. Si se desea, los copolímeros pueden contener cantidades sustanciales, de hasta 10 ó 15% en peso de comonomeros que contienen nitrógeno, tales como vinilpirrolidinonas, especialmente N-vinil-2-pirrolidinona, N-vinilpiperidinona, una vinilcaprolactama, acrilato o metacrilato de dimetilaminoetilo, N-(dimetilaminoetil)-acrilamida o N,N-dimetilmetacrilamida, N-vinil-succinimida o vinilpiridinas.

Los sulfóxidos monómeros usados para formar los polímeros de la presente invención se pueden preparar de cualquier forma adecuada. Unade tales formas comprende la oxidación del átomo de sulfuro de los correspondientes sulfuros que contienen el grupo o grupos:

30

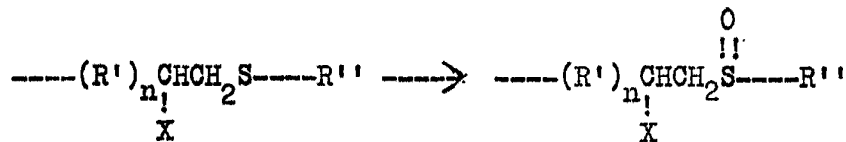




en vez del hidrógeno del grupo carboxílico del ácido acrílico o metacrílico, o en vez de uno o más de los átomos de hidrógeno de los grupos carboxílicos del ácido maleico, fumarico, itacónico y aconítico. Esta reacción se muestra en la siguiente ilustración:

5

[0]



10

Veánse también métodos de preparación de sulfóxidos en las Patentes EE.UU. nº 2.818,267 y 2.864.866:

15

Los polímeros de la presente invención se pueden producir polimerizando o copolimerizando los sulfóxidos monómeros, tal como en masa o en solución. La polimerización en solución se puede efectuar en cualquier disolvente adecuado para el producto obtenido, entre los que se incluyen, en el caso de algunos de los monómeros que contienen grupos oxialcoholeno, agua, etanol o acetona, y en el caso de los otros monómeros se pueden incluir el benceno, tolueno, xilenos, queroseno, gasolina, naftas aromáticas, hidrocarburos clorados tales como dicloruro de etileno, dimetilformamida, ésteres tales como acetato de butilo o propionato de etilo, o cualquiera de los ésteres o hidrocarburos líquidos con los que se han de usar los polímeros. El disolvente se puede retener en el polímero final, o se puede separar. Generalmente es deseable desplazar del polímero final un disolvente volátil con un aceite de buena calidad, tal como aceite neutro SUS-100 ó SUS-150, para obtener una solución del polímerofinal en aceite.

20

25

30

Por otra parte, se puede usar como disolvente un



líquido orgánico relativamente no volátil, tal como sebaca-
to de dibutilo, sebacato de dioctilo, acelato de dioctilo,
fosfato de tributilo, fosfato de tricresilo, fosfato de
dibutilfenilo, esteres de silicato o fluidos de siliconas.

5 Puede ser deseable usar tales líquidos como disolvente
cuando el polímero final se ha de usar en líquidos de esta
clase.

Si el polímero se prepara en un disolvente volá-
til, se puede transferir al aceite, o éster relativamente
10 no volátil, o similar, mezclando la solución de polímero
y aceite o éster, y separando el disolvente volátil por
destilación. Tales mezclas se pueden calentar a de 100 a
200°C, a presiones reducidas, para asegurar la total sepa-
ración del disolvente volátil. Durante el calentamiento de
15 la mezcla se descomponen las trazas restantes de iniciador.

La polimerización se puede efectuar con ayuda de
un iniciador o catalizador de radicales libres, tal como
un catalizador peroxídico orgánico o inorgánico, incluyen-
do peróxidos y persulfatos, y los catalizadores azo. Se
202 puede usar aproximadamente de 0,05 a 5%, o más, del inicia-
dor o catalizador, basado en el peso total de los monóme-
ros. Para proporcionar un peso molecular alto, se prefiere
usar de 0,05 a 1% del iniciador. Entre los ejemplos de ca-
talizadores peroxídicos orgánicos que se pueden usar se
25 incluyen el 2,2-bis-(terc-butilperoxi)-butano, peróxido de
benzoílo, peróxido de metiletilcetona, peróxido de acetilo,
peróxido de caproílo, peróxido de lauroílo, perbenzoato de
butilo, hidroperóxido de butilo, hidroperóxido de cumeno,
hidroperóxido de p-mentano, hidroperóxido de diisopropilben-
30 ceno, y otros hidroperóxidos de terc-alcoholo. Se pueden



5 usar activadores de amonio cuaternario, que son especial-
mente valiosos con los hidroperóxidos. Se desarrolla un
sistema iniciador particularmente eficaz usando un hidro-
peróxido junto con una sal de amonio cuaternario, tal como
10 cloruro de tetrametilamonio, cloruro de benciltrimetilamo-
nio, cloruro de diisobutilfenoxietoxietildimetilbencilamo-
nio, cloruro de laurildimetilbencilamonio, cloruro de lau-
rildimetilciclohexilamonio, bromuro de dodecibenciltrime-
tilamonio, cloruro de didodecenildimetilamonio, cloruro
15 de cetiltrimetilamonio, cloruro de cetilpiridinio, u otras
sales de amonio cuaternario que tienen grupos alcohol,
alqueno, cicloalcohol o aralcohol como N-sustituyentes.
La sal de amonio cuaternario se puede usar en proporción
de aproximadamente 0,01 a 0,5% del peso de la mezcla que
20 se polimeriza, o preferiblemente de 5 a a aproximadamente
40% del peso del hidroperóxido. La sal actúa como activa-
dor, y ayuda a controlar los tamaños moleculares del polí-
mero, así como a acelerar la velocidad de polimerización.

Entre los ejemplos de catalizadores azo se inclu-
20 yen el azodiisobutironitrilo, azodiisobutiramida, azodiiso-
butirato de dimetilo o dietilo odibutilo, azo-bis-(alfa,
gamma-dimetilvaleronitrilo); azo-bis-(alfa-metilbutironitri-
lo, azo-bis-(alfa, gamma-dimetilvaleronitrilo), azo-bis-(al-
fa-metilbutironitrilo), azo-bis-(alfa-metilvaleronitrilo),
25 azo-bis-metilvalerato de dimetilo o dietilo, y similares.

La polimerización se puede iniciar también por
irradiación de gran energía. Las fuentes adecuadas de irra-
diación de gran energía son los materiales radiactivos y
los aceleradores de electrones. Son útiles como materiales
30 radiactivos, que suministran rayos gamma, los isótopos



irradiados tales como Co^{60} , producidos por fisión tales como Os^{137} , adjuntos a los reaccionantes de fisión, tal como el xenon radiactivo, y similares. Es particularmente eficaz una fuente de Co^{60} . El Sr^{90} y similares son útiles como materiales radiactivos que suministran rayos beta. Son valiosos como aceleradores de electrones, que suministran rayos beta, el generador de Van de Graaf, el transformador resonante, y similares. Se emplean dosis comprendidas entre 10,000 y 10.000.000 EFR, preferiblemente de 500.000 a 2.000.000 EFR. Un "EFR" es equivalente a la ionización producida por absorción de 93 ergios de energía por gramo de sustancia irradiada. "EFR" significa equivalente físico roentgen, y es una unidad de intensidad y tiempo.

Los copolímeros proporcionados por la presente invención se pueden preparar copolimerizando, de la forma antes descrita, uno o más monómeros polimerizables monoetilénicamente insaturados, tales que produzcan un copolímero que sea soluble en aceite y que contenga de 0,5 a aproximadamente 60% o más, en peso, de al menos uno de los sulfóxidos monómeros de la presente invención, con uno o más de los comonómeros previamente descritos.

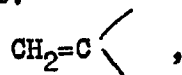
La expresión "monómero polimerizable monoetilénicamente insaturado" indica un compuesto que contiene el grupo vinileno:



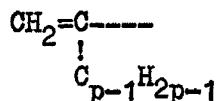
el grupo vinilo:



o el grupo vinilideno:



30 ventajosamente la agrupación:



5 donde p representa el número entero 1 ó 2, y los cuales com-
puestos son homopolimerizables y copolimerizables, y tam-
bién aquellos que solo son copolimerizables.

Los polímeros de la presente invención se pueden
añadir a la base de hidrocarburo o éster líquidos, en pro-
porciones de aproximadamente 0,001 a 25% en peso, basado
10 en el peso total de la composición en la que sirve para
el fin de comunicar propiedades perfeccionadas como las
antes enumeradas. Tales composiciones se emplean como lu-
bricantes, incluyendo aceites y grasas, combustibles y acei-
tes hidrocarbonados tales como gasolina, queroseno, acei-
te diesel, combustibles para motores de propulsión a cho-
15 rro, y aceites de transmisión hidráulica. En una composición
de aceite lubricante en la que se incorpora el polímero,
para que sirva como dispersante de lodos, se ha de añadir
de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10% en peso de poe-
20 límero, para que sea eficaz. En los aceites combustibles,
la proporción de polímero puede estar comprendida entre
0,001 y aproximadamente 1%. En cualquier caso particular
se puede emplear más o menos que los límites especificados
para el polímero. Sin embargo, si se usa más, se halla ge-
25 neralmente que es un gasto innecesario, y si se emplea
menos que el límite inferior especificado, la magnitud del
efecto disminuye generalmente en proporción.

Los aceites hidrocarbonados a que se ha aludido
en toda la memoria pueden ser del tipo lubricante o combus-
30 tible, y su composición puede constituir componentes para-



fínicos, nafténicos o aromáticos, o cualquier mezcla de ellos.

5 Entre los ésteres líquidos a que se ha aludido en toda la memoria se incluyen los ésteres de ácido graso con alcoholes superiores, tales como los ésteres de alcoholes, desde el octílico al octadecílico, con ácidos grasos de 1 a 18 átomos de carbono, o más, y preferiblemente de 4 a 18 átomos de carbono. Los ésteres líquidos pueden ser también diésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos, tales como los diésteres formados a partir de diácidos que tienen de 6 a 12 átomos de carbono, con alcoholes monovalentes que tienen de 4 a 12 átomos de carbono, y preferiblemente de 6 a 10 átomos de carbono, o con mezclas de tales alcoholes. Entre ellos se incluyen los sebacatos, acetatos y similares.

15 Los polímeros de la presente invención se pueden incorporar en composiciones de hidrocarburo o de éster líquido, de forma usual, en los que se emplean otros aditivos tales como antioxidantes, estabilizantes, agentes de resistencia al desgaste, otros detergentes, agentes anti-oxidación, productos para reducir el punto de vertido, mejoradores del índice de viscosidad, agentes contra formación de espuma, o colorantes.

25 La solución obtenida cuando la polimerización se efectúa en un disolvente o en un aceite se puede usar como concentrado, para su adición al aceite que se ha de modificar con ella. Un concentrado obtenido de esta forma puede contener convenientemente hasta tanto como 70% en peso de polímero.

30 Se emplearon varios ensayos normalizados de labo-



ratorio para determinar la capacidad de dispersión de los presentes materiales. Lo que sigue es una descripción de los métodos y procedimientos usados para efectuar dichos ensayos.

5

Ensayo de capacidad de dispersión

Un método práctico de laboratorio para determinar la actividad de dispersión de cualquier polímero dado se basa en la capacidad de este polímero para dispersar asfaltenos en un aceite mineral típico.

10

Los asfaltenos se obtienen oxidando un aceite nafténico con aire, bajo la influencia de una traza de sal de hierro como catalizador, tal como naftenato férrico. La oxidación se efectúa deseablemente a 175°C durante 72 horas, haciendo pasar una corriente de aire a través de un aceite nafténico. Se añade pentano al aceite oxidado enfriado, para formar un lodo que se puede separar por centrifugación. El lodo se libera del aceite extrayéndolo con pentano. Luego se recoge en cloroformo, y la solución resultante se ajusta a un contenido de sólidos de aproximadamente 2% (peso por volumen).

15

20

Cuando se ha de examinar la actividad de dispersión de un polímero, se disuelve en un aceite normalizado, tal como un neutro 100 extraído con disolvente. Se puede preparar mezclas que contengan tantos por ciento variables entre aproximadamente 2 y 0,01%, o incluso menos, de polímero en aceite.

25

30

Una muestra de 10 ml de una mezcla se trata con 2 ml de la solución normalizada de asfaltenos en cloroformo. La muestra y reactivo y mezclan íntimamente en un tubo de ensayo, y el tubo se pone en una estufa de tiro forzado



a 150°C, durante 2 horas, para expulsar el material volátil. Luego se deja enfriar el tubo, y se observa el aspecto de la muestra.

5 Si el polímero tiene actividad de dispersión, el aceite aparecerá transparente, aunque coloreado. El aspecto puede variar después desde nebuloso o turbio hasta el estado en que aparecen partículas en suspensión, y finalmente hasta el punto de que los asfaltenos aparecen en estado floculento. Los polímeros se clasifican de acuerdo con ello.

Ensayo en bomba Sundstrand

15 En este ensayo para aceites combustibles destilados, se trata con el aditivo 1 litro de aceite combustible que contiene 4g de lodo sintético. El aceite se hace circular durante 1 hora a través de una bomba de quemador de aceite Sundstrand, que contiene un filtro de 149 micras de abertura de malla. El depósito de lodo se recoge y se pesa (Nelson, Osterhaut y Schwindeman, Ind. Eng. Che., 48 1892 (1956)).

Ensayo API V-A en secuencia MS de servicio

20 En este ensayo se evalúan las características de dispersión de lodos de unlubricante, bajo condiciones de funcionamiento a baja y media temperatura. Un motor para ensayo de aceites, de un solo cilindro, se hace funcionar bajo las condiciones descritas en la Publicación técnica especial ASTM nº 315, publicada por la American Society for Testing Materials, 1916 Race Street, Philadelphia, Pa. 19103.

30 El motor se puede calificar en cualquier momento durante el transcurso del ensayo. Las siete partes en que



se examina la presencia de lodos (calificación CRC, 10 =
limpio) son el conjunto de balancines, tapa de balancines,
cubierta de válvulas o tapa de culata, tapa del engranaje
de la distribución, tapa de empujadores, cámara de empuja-
dores, y cárter del aceite.

Los compuestos y composiciones de la presente in-
vención se pueden entender de forma más completa por los
siguientes ejemplos, que se presentan a título de ilustra-
ción y no a título de limitación. Las partes son en peso,
salvo que se indique otra cosa.

Ejemplo 1

En un matraz de 3 bocas, de fondo redondo, de
500 cc, se dispone un tubo de entrada de gas, un condensa-
dor, un agitador de vidrio del tipo circular, y un embudo
de adición. El sistema se barre con nitrógeno, y el baño
que rodea al recipiente de reacción se mantiene a 90°C.
Se añade al recipiente de reacción una mezcla consistente
en 93,5 partes de metacrilato de laurilo miristilo (pureza
del 96,3%, por cromatografía gas-líquido, lo que represen-
ta 90,0 partes de monómero al 100%), 10,0 partes de metacrilato
de etilsulfinilpolietoxietilo (se supone pureza del 100%)
conteniendo 6,28 unidades etoxi), 50,0 partes de tolueno,
1,6 partes de azo-bis-isobutironitrilo (solución al 12,5%
en cloroformo) y 0,3 partes de n-dodecilmercaptano. Se su-
be el baño alrededor del recipiente de reacción, y en 0,25
horas la mezcla de reacción llega a una temperatura de 90°C.
Al cabo de 0,08 horas después de llegar a 90°C, tiene lugar
la iniciación de la polimerización, como lo pone en eviden-
cia un aumento de viscosidad. La temperatura se mantiene
a 90±4°C durante todo el ciclo de polimerización. Se hacen



5 adiciones de 0,8 partes de azo-bis-isobutironitrilo (solu-
ción al 12,5% en cloroformo), a intervalos de 0,5 horas,
empezando a las 0,5 horas, teniendo lugar la adición final
a las 6,0 horas, con un total de 12 adiciones. Se añade to-
lueno (85,0 partes) a las 6,33 horas, y la polimerización
se considera terminada a las 6,5 horas.

10 La solución resultante tiene 39,1% de polímero,
según se determina por precipitación, lo que representa
un rendimiento de polímero del 96,3%. El análisis de azu-
fre en el polímero precipitado revela que se ha conseguido
una conversión cuantitativa del monómero que contiene azu-
fre.

15 El polímero es separado en aceite neutro de visco-
sidad 100, dando una solución al 29,3%, con viscosidad igual
a 106,8 es a 99°C. En una mezcla de ensayo de aceite, el
0,0625% de este copolímero dispersa un 0,4% de asfaltenos,
a 150°C.

20 El copolímero del Ejemplo 1 se incorpora, a nivel
del 1% en peso, en un aceite neutro que contiene 1% de di-
alcohilditiofosfato de cinc. En otra muestra del mismo acei-
te neutro se incorpora, a nivel del 1% en peso, un copolí-
mero de metacrilato de n-alcoholpolióxido de etileno, tal
como el descrito en la Patente EE.UU. número 2.892.783.

25 Estas dos composiciones lubricantes, en lo suce-
sivo denominados composición A y composición B, respecti-
vamente, se someten luego a ensayo para determinar su capa-
cidad de detergencia y de dispersión, en el ensayo API V-A
en secuencia MS. Los resultados de este ensayo se indican
en la tabla siguiente.

30



Tabla

<u>Dispersante</u>	<u>Composición A</u> <u>copolímero</u> <u>del Ejemplo 1</u>	<u>Composición B</u> <u>Copolímero de</u> <u>metacrilato de</u> <u>n-alcoholpoli-</u> <u>óxido de etileno</u>
Concentración de dispersante	1,0%	1,0%
(TRM) [*] horas para clasificación de 56,0 ^{**}	165	143
(TRM) [*] horas para clasificación de 49,0 ^{**}	199	148

* TRM significa tiempo real en marcha

** Una clasificación igual a 70,0 equivale a limpio

15 Como lo indica el ensayo V-A en secuencia, el copolímero del Ejemplo 1 es un dispersante excelente, en un aceite lubricante, y conserva sus características de dispersión durante un extenso periodo de tiempo. Este hecho se pone enfáticamente en evidencia por comparación del comportamiento de la composición A con el de la composición B. Recordando que una clasificación igual a 70,0 equivale a "limpio", no se alcanza una clasificación de 56,0 hasta que han pasado 165 horas, cuando se usa la composición A, mientras que se consigue la misma clasificación a las 143 horas, con la composición B. La capacidad de la presente invención para conservar sus características de dispersión durante mayores periodos de tiempo se demuestra de forma más completa por el hecho de que no se obtiene una clasificación de 49,0 hasta un tiempo en marcha de 199 horas, cuando se usa la composición A. Sin embargo, la clasificación de 49,0 se alcanza tan solo 5 horas de marcha después de haberse alcanzado la clasificación de 56,0, cuan-

20

25

30



do se usa la composición B. Desde luego, esto indica que la composición B ha perdido, más o menos, su capacidad de dispersión.

5 Se efectuó una copolimerización similar, usando metacrilato de etilsulfinil-(etoxi)_{10,3}-etilo, en vez del monómero que contiene 6,28 unidades etoxi. El polímero así obtenido presentó también extraordinariamente propiedades de dispersión.

10 Ejemplo 2

El aparato está provisto de un agitador eficaz, un termómetro, tubos de entrada y salida de gas, y un dispositivo para introducir los reaccionantes. El recipiente de polimerización se calienta con un baño de aceite calentado eléctricamente, y el aparato se barre con nitrógeno durante todo el ciclo de polimerización.

15 En un recipiente se mezclan 44,2 partes de metacrilato de lauril-miristilo (pureza del 96,3% por cromatografía gas-líquido), 7,5 partes de metacrilato de etilsulfinil-(etoxi)_{6,28}-etilo, 25,0 partes de tolueno, 0,1 partes de azo-diisobutironitrilo (AIBN) en 0,7 partes de cloroformo, y 0,15 partes de n-dodecilmercaptano.

20 Esta mezcla se carga al recipiente de polimerización y se calienta a de 62 a 94°C, y se mantiene lo más próxima posible a 90°C. Diez minutos después de la iniciación del calentamiento, se añaden 0,05 partes de AIBN en 0,35 partes de cloroformo, cada 30,0 minutos con un total de 11 veces; a las 6 horas se añaden 43 partes de tolueno y se termina el calentamiento.

25 El análisis de la solución viscosa transparente resultante da 39,2% de sólidos como copolímero, por preci-



pitación. El copolímero sólido contiene 1,01% de azufre, lo que representa 14,6% de metacrilato de etilsulfinilpolietoxietilo en el copolímero.

5 En el ensayo en bomba Sundstrand, para aceites combustibles destilados, se trata con el aditivo 1 litro de aceite combustible, que contiene 4 g de lodo sintético. El aceite se hace circular durante 1 hora por una bomba de quemador de aceite Sundstrand, que contiene un filtro de 149 micras de abertura de malla. El depósito de lodo se
10 recoge y se pesa. Un aceite de base da 214 mg de lodo, mientras que el mismo aceite de base, que contiene 100 PFmm de este copolímero, da solo 14 mg de lodo.

Una porción de la solución de este copolímero en tolueno se mezcla con aceite neutro 100 SUS, y se calienta y agita bajo presión reducida, a 124°C a 10 mm, para eliminar la materia volátil. La solución en aceite resultante
15 29,4% de copolímero, presenta una viscosidad de 77,8 es a 99°C. Una mezcla de aceite, preparada de forma que contenga 2,06% de dicho copolímero en un aceite de base, presenta viscosidad de 7,20 es a 99°C, y 44,16 es a 38°C, lo que
20 representa un índice de viscosidad igual a 129. La viscosidad del aceite de base es 5,56 es a 99°C y 35,46 es a 38°C, con índice de viscosidad igual a 10.3,3.

25 Ejemplo 3

De forma similar a la descrita en el Ejemplo 2, se copolimerizan 93,5 partes de metacrilato de lauril-miristilo (pureza del 96,3% por cromatografía gas-líquido), 10,0 partes de metacrilato de etilsulfinil-(etoxi)₃,06-etilo,
30 50,0 partes de tolueno, 0,2 partes de azo-diisobutironitrilo



en 1,4 partes de cloroformo, y 0,3 partes de n-dodecilmercaptano.

5 Esta carga se deja copolimerizar bajo nitrógeno, a de 89 a 92°C, durante un tiempo total de calentamiento de 6-2/3 horas; cada 30 minutos, empezando 45 minutos después de haberse iniciado el calentamiento, se añaden 12 adiciones por incrementos de 0,1 partes de AIBN en 0,7 partes de cloroformo. La tanda se diluye finalmente con 85 partes de tolueno. Los sólidos hallados como copolímero ascienden a 38,2%. Este copolímero presenta 1,08% de azufre, 10 lo que representa 10,9% de metacrilato de etilsulfinilpolietoxietilo en el copolímero.

15 Una mezcla de aceite que contiene solo 0,125% de este copolímero dispersa un 0,4% de asfaltenos, a 150°C, lo que indica que el copolímero es un dispersante eficaz.

Algo del copolímero se transfiere a un aceite neutro 100 SUS por agitación y calentamiento de una porción de la solución del copolímero en tolueno, con el aceite, a 20 125°C/10 mm. Esto produce una solución en aceite, consistente en 29,4% de copolímero. A 99°C, su viscosidad es igual a 107,9 cs. Se prepara una mezcla de aceite usando este concentrado para hacer que la mezcla tenga 3,94% de copolímero. El aceite de base usado tiene una viscosidad de 5,56 cs a 99°C, y 35,46 cs a 38°C, con un índice de viscosidad igual 25 a 103,3. La viscosidad de la mezcla es 9,43 cs a 99°C, y 56,41 cs a 38°C, con un índice de viscosidad igual a 139.

Otra mezcla, compuesta por 1% de este copolímero, 2,0% de un sulfonato cálcico superbásico (índice de base igual a 300) y 1% de dialcohiditiofosfato de cinc, en aceite 30 te neutro 100 SUS, es transparente, lo que indica buena



compatibilidad.

5 Cuando este copolímero se somete a ensayo en la bomba sundstrand, usando 100 ppm de copolímero en el aceite de base solo resultan 4 mg de lodo, en comparación con 226 mg de lodo para el aceite de base sin ningún copolímero.

Se efectuó una copolimerización, usando metacrilato de etilsulfinil-(etoxi)_{20,8}-etilo en vez del monómero que contiene 3,06 unidades etoxi. El polímero resultante presentó la correspondiente capacidad de dispersión.

10

Ejemplo 4

Usando el aparato descrito en el Ejemplo 2, se prepara una mezcla monómera con: 101,2 partes de metacrilato de lauril-miristilo (97,25% de pureza por cromatografía gas líquido), 1,5 partes de metacrilato de etilsulfinil-(etoxi)_{3,06}-etilo, 13,0 partes de tolueno, 0,25 partes de hidropéroxido de diisopropilbenceno con 50% de ingrediente activo, como se suministra en el comercio, y 0,06 partes de laurilmercaptano.

20

Se carga 30% de esta mezcla monómera en el recipiente de polimerización, el cual se barre con nitrógeno, y se añaden 0,025 partes de una solución al 25% de cloruro de terc-octilfenoxietoxietilbencildimetilamonio monohidratado en n-hexanol. Con el baño de calentamiento a de 100 a 115°C, la iniciación tiene lugar dentro de los 5 min, y el resto de la mezcla monómera se carga durante 120 min, manteniendo una temperatura de la tanda comprendida entre 112 y 118°C. A los 160, 200, 240, 280 y 320 min se añaden cantidades adicionales de materiales, que ascienden a 0,0625 partes de solución al 50% de hidropéroxido de diisopropil-

30



benceno, 0,003 partes de una solución al 25% de cloruro de
terc-octilfenoxietoxietilbencildemetilamonio monohidratado
en n-hexanol, y 5 partes de tolueno, respectivamente, A los
360 min, se añaden 129,2 partes de tolueno, y a los 390
5 min se detiene el calentamiento.

El análisis de la solución viscosa ligeramente
turbianebulosa dá 36,93% de sólidos como copolímero. El
análisis del copolímero sólido dá 0,14% de azufre, lo que
indica un 1,4% del metacrilato de etilsulfinilpolietoxieti-
10 lo en el copolímero.

Ejemplo 5

En otra experiencia, afectuada de forma similar
al método descrito en el Ejemplo 4, salvo en que se usa
más tolueno, se dejan copolimerizar 42,2 partes de metacri-
15 lato de lautil-miristilo (97,25% de pureza por cromatogra-
fía gas-líquido), 9,1 partes de metacrilato de etilsulfinil-
(etoxi)_{6,26} etilo, 25,0 partes de tolueno, 0,25 partes de
solución al 50% de hidropéroxido de diisopropilbenceno, y
0,15 partes de n-dodecilmercaptano.

Durante el transcurso de la introducción de esta
mezcla monómera en el recipiente de polimerización se aña-
den 20 partes de tolueno. Las adiciones por incrementos de
la solución de hidropéroxido (50% de ingrediente activo),
de la solución al 25% de cloruro de amonio cuaternario en
25 n-hexanol, de n-dodecilmercaptano, y de tolueno, añadidos
durante el transcurso de la copolimerización, totalizan 0,25
0,05, 0,15 y 12,5 partes, respectivamente. A los 360 min se
diluye la tanda hasta 37% de copolímero, tomando como base
el rendimiento teórico, usando 25,3 partes de tolueno.

30 Un 1% de este copolímero, en aceite de base neutro



100 SUS dá una mezcla que presenta una viscosidad de 7,20 es a 99°C y 42,64 es a 38°C, lo que representa un índice de viscosidad igual a 133.

5 En una segunda mezcla de aceite, tan solo 0,125% de este copolímero, en un aceite neutro, dispersa un 0,4% de asfaltenos a 150°C lo que indica que es un excelente dispersante de lodos en un aceite lubricante mineral.

10 En el ensayo en bomba Sundstrand, un aceite de base dá 230 mg de lodo; el mismo aceite de base, que contiene 100 ppm de este copolímero, dá solo 31 mg de lodos.

15 Una mezcla de aceite, que contiene 2% de este copolímero, 4,4% de un sulfuro de fenato bórico del comercio, y 1% de dialcohilditiofosfato de cinc, en aceite neutro 100 SUS presenta un aspecto ligeramente turbio, sin sedimentación de copolímero por reposo.

Ejemplo 6

20 Se prepara fumarato de dilauril-miristilo a partir de una mezcla consistente en 2% de n-decanol, 71% de n-dodecanol, 27% de n-tetradecanol y 1% de n-hexadecanol, usando esterificación directa de ácido fumárico con ácido p-toluénsulfónico como catalizador. El diéster se obtiene como residuo separado, cuyo análisis dá 0,03% de cenizas. El índice de ácido es 0, y el índice de saponificación es 223.

25 Una mezcla compuesta por 71 partes del fumarato de dilauril-miristilo, 24 partes de acetato de vinilo, 5 partes de metacrilato de etilsulfinil- (etoxi)₆,28-etilo, 2 partes de tolueno y 1 parte de perbenzoato de terc-butilo, se caliente a 100°C y se agita bajo atmósfera de nitrógeno
30 durante 2 horas. A las 3, 5 y 8 horas se añaden 0,4 partes



de perbenzoato de terc-butilo en 5 partes de tolueno, y la temperatura se mantiene a de 100 a 110°C durante un total de 16 horas. A las 16 horas se añaden 33 partes de tolueno. La solución en tolueno resultante es viscosa, y su análisis da 57,3% de sólidos como copolímero.

Este copolímero se somete a ensayo para determinar su acción de dispersión de asfaltenos en aceite, y se halla que es eficaz incluso con 0,125% de copolímero.

Ejemplo 7

Se prepara itaconato de dilauril-miristilo, de forma similar a la descrita en el Ejemplo 6. Se usa el índice de hidroxilo del alcohol C₁₂-C₁₄ mixto, para calcular el índice teórico de saponificación, que es de 225,6 para el diéster. El índice de saponificación hallado es 227,5. La mezcla de alcohol contiene 71% de n-dodecanol.

Se prepara una mezcla con 47,5 partes de itaconato de dilauril-miristilo y 2,5 partes de metacrilato de etilsulfinil-(etoxi)_{6,28}-etilo. Se añaden al recipiente de polimerización, con los monómeros, 5 partes de tolueno, 5 partes de hidroperóxido de diisopropilbenceno con concentración de 50% como hidroperóxido, y 1 parte de una solución al 25% de cloruro de didodecenildimetilamonio en n-butanol. La copolimerización se efectuó a una temperatura de la tanda comprendida entre 110 y 115°C. Se añade hidroperóxido (solución al 50%), cloruro de amonio cuaternario (solución al 25%) y tolueno adicionales, de la forma siguiente: A las 3 horas, 1 parte de solución de hidroperóxido, 0,2 partes de solución de cloruro de didodecenildimetilamonio con 2,5 partes de tolueno; a las 4 horas, 1,5 partes de solución de hidroperóxido, 0,3 partes de solución



de cloruro de didodecenildimetilamonio; a las 5, 6 y 7 ho-
ras, 1 parte de solución de hidroperóxido, 0,2 partes de
solución de cloruro de didodecenildimetilamonio con 2,5
partes de tolueno, respectivamente. A las 8 horas se dilu-
ye la tanda con 6 partes de tolueno. El producto es una so-
lución consistente en 55% de copolímero.

Cuando este copolímero se usa en mezclas, para
ensayar su eficacia como dispersante de lodos en aceites
minerales, se halla que solo se necesita 0,25% de copolí-
mero para dispersar un 0,4% de asfaltenos.

Ejemplo 8

Usando el aparato descrito en el Ejemplo 1, se
introduce en el recipiente de polimerización, durante 120
min, la mezcla siguiente: 55 partes de estearato de vinilo,
35 partes de acetato de vinilo, 10 partes de acrilato de
etilsulfinil-(etoxi)_{3,06}-etilo, 0,05 partes de n-octilmer-
captano, 5 partes de tolueno, y 0,3 partes de una solución
al 50% de hidroperóxido de diisopropilbenceno, tal como se
suministra en el comercio.

Se cargan 0,3 partes de una solución al 5% de
cloruro de terc-octilfenoxietoxietilbencildimetilamonio
monohidratado, en n-butanol, con el primer 30% de la ante-
rior mezcla monómera. El recipiente de polimerización se
barre con nitrógeno, y se caliente con un baño de aceite
calentado eléctricamente a 100°C. Empezando a las 2,67 ho-
ras, y durante las 6,7 horas, se suministran incrementos
de una solución al 50% de hidroperóxido de diisopropilben-
ceno, de una solución al 5% de cloruro de terc-octilfenoxie-
toxietilbencildimetilamonio monohidratado en n-butanol, y
de tolueno, hasta un total de 5,1, 3,5 y 25 partes, respec-



5 tivamente. A las 8 horas se diluye la tanda con 91 partes de tolueno, y se detiene el calentamiento. Al dejar enfriar la tanda hasta la temperatura ambiente, se analiza la solución viscosa transparente, y contiene 41,25% de copolímero.

10 Una porción (97 partes) de esta solución de copolímero se mezcla con 97 partes de aceite lubricante, y se calienta y agita a 105°C, bajo una presión reducida igual a 10 mm Hg, durante 90 min. Se produce un concentrado que contiene 28,3% de copolímero.

 Se prepara una mezcla de aceite que contiene 2% de este copolímero; dispersa eficazmente un 0,4% de asfaltenos, en el ensayo normalizado de asfaltenos, a 150°C.

Ejemplo 9

15 En otra copolimerización efectuada según el método indicado para el Ejemplo 2, se dejan copolimerizar 18 partes de metacrilato de cetil-estearilo, habiéndose preparado el éster metacrilato a partir de un alcohol comercial compuesto por 2% de tetradecanol, 68% de octadecanol y 30% de hexadecanol; 18,5 partes de metacrilato de isodecilo, derivado de oxo-isodecanol comercial; 8,75 partes de metacrilato de n-butilo; y 4,75 partes de metacrilato de etilsulfinil-(etoxi)₃,02-ⁱetilo.

25 Se siguen las mismas condiciones de copolimerización indicadas en el Ejemplo 2, usando mercaptano y tolueno, con azo-diisobutironitrilo como catalizador. El análisis de la solución viscosa transparente da 39,5% de sólidos como copolímero.

30 Este copolímero es un dispersante eficaz. Solamente un 0,5% de copolímero, en una mezcla de ensayo, dis-



persa 0,4% de asfaltenos a 150°C.

Un 1% de este copolímero, en un aceite de base continental tratado, dá un punto de vertido ASTM igual a -37°C, mientras que el aceite de base sin copolímero dá un punto de vertido ASTM igual a -18°C.

Se obtienen varias otras soluciones en aceite de este copolímero al separar la materia volátil. Por ejemplo, 14,5 partes de la solución al 39,5% se mezclan con 21,1 partes de aceite mineral hidráulico ligero, y se calientan y agitan a 105°C, a 10 mm, durante 60 min, dando 28,6 partes de solución de aceite. Esto es un concentrado útil para mezclar con aceites hidráulicos, para proporcionar fluidos hidráulicos eficaces.

En otro caso, una mezcla de 14,5 partes de la solución al 39,5%, y 20,6 partes de fosfato de tributilo, se agitan y calientan a de 100 a 105°C, a 10 mm, durante 60 min, dando una solución al 20% de copolímero en el fosfato de tributilo. Este concentrado es útil para preparar fluidos hidráulicos en los que es deseable un fosfato.

Estos copolímeros son también útiles en lubricantes sintéticos. Por ejemplo, se mezclan 14,5 partes de la anterior solución de copolímero en tolueno, con 17,9 partes de sebacato de di-2-etilhexilo, y se calientan y agitan como antes, dando 25,4 partes de un lubricante sintético de tipo dispersante.

En otro caso, se mezclan 14,5 partes de la solución en tolueno, antes mencionada, con 20 partes de queroseno, se calienta y agita a 85°C, a 10 mm, durante 30 min, dando una solución al 20% en aceite combustible. Este es útil como concentrado para ser mezclado con aceites combus-



tibles y gasolinas, para proporcionar poder de dispersión y estabilidad perfeccionada en almacenamiento. En algunos casos no es necesario eliminar la materia volátil.

5 Se efectuó una copolimerización similar usando metacrilato de etilsulfinil-(etoxi)_{31,2}-etilo en vez del monómero que contiene 3,02 unidades etoxi. El polímero así obtenido presentó también extraordinarias propiedades de dispersión.

Ejemplo 10

10 Se usa el método del Ejemplo 4 con una mezcla de partida de 40,1 partes de metacrilato de lauril-miristilo, 6 partes de estireno, 2,5 partes de tolueno, 0,2 partes de una solución de hidroperóxido de diisopropilbenceno al 50%, y 0,04 partes de una solución de cloruro de terc-octilfenoxietoxietilbencildimetilamonio monohidratado al 25%. Después de polimerizar durante 2,25 horas, se añade durante un periodo de 30 min una mezcla de 4,5 partes de metacrilato de etilsulfinil-(etoxi)_{3,06}-etilo, 0,02 partes de solución de hidroperóxido de diisopropilbenceno al 50%, 0,02 partes de solución del anterior cloruro de amonio cuaternario al 5% en n-hexanol, y 5 partes de tolueno. La tanda se mantiene a de 105 a 114°C durante las 4 horas siguientes, y después á 103°C. Se suministran incrementos de una solución de hidroperóxido de diisopropilbenceno al 50%, de una solución de cloruro de terc-octilfenoxietoxietilbencildimetilamonio monohidratado al 5%, y tolueno, hasta unos totales de 0,22, 0,22 y 12,5 partes, respectivamente. El calentamiento se detiene a las 6,25 horas. Luego se añaden 39 partes de tolueno, y se deja enfriar la mezcla hasta 30°C, con agitación. La solución en tolueno

15
20
25
30



resultante contiene, por análisis, 43,2% de polímero. Una solución en tolueno ajustada a un 30% de polímero tiene una viscosidad de 200 es a 38°C.

5 Una porción (69,7 partes) de la solución entolueno (43,2% de polímero) se agita y calienta con 64,4 partes de aceite lubricante ligero, durante 30 min a de 105 a 110°C, bajo presión reducida, finalmente a 10 mm. Esto produce 100,5 partes de solución en aceite, que tiene 30% de copolímero. Sólo se necesita 0,25% de este copolímero
10 para dispersar 0,4% de asfaltenos a 150°C.

Ejemplo 11

De la misma forma que en el ejemplo precedente, se dejan copolimerizar 40,1 partes de metacrilato de lauril-miristilo con 4 partes de estireno. Para la adición re-
15 trasada, se mezclan 4,5 partes de metacrilato de etilsulfinitil-(etoxi)_{3,06}-etilo con 2 partes de N-vinil-2-pirrolidiona, 5 partes de tolueno, 0,025 partes de una solución de hidroperóxido de diisopropilbenceno al 50% y 0,025 partes de una solución de cloruro de terc-octilfenoxietil-
20 bencildimetilamonio monohidratado al 5%. El tratamiento durante la duración de la preparación es el mismo que se indica en el ejemplo precedente. La solución en tolueno resultante contiene 44% de copolímero. Cuando se usa este copolímero en una mezcla de ensayo, solo se requiere 0,125%
25 para dispersar 0,4% de asfaltenos a 150°C.

Ejemplo 12

Se efectuó una copolimerización similar a la del Ejemplo 4, usando metacrilato de etilsulfinitoxi-(propoxi)_{3,01}-propilo en vez del metacrilato de etilsulfinitil-
30 (etoxi)_{3,06}-etilo. El metacrilato de etilsulfinitil-etoxi-



6

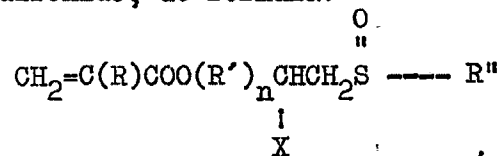
(propoxi)_{3,01}-propilo se obtuvo haciendo reaccionar etilsulfinitol con óxido de propileno. El copolímero resultante presentó excelente capacidad de dispersión.

Esta solicitud que corresponde a las presentadas en los Estados Unidos de América el 23 de Diciembre de 1965 con el Número 516.137 y 4 de Abril de 1966, con el Número 539.633, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

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

1º.- Método para preparar una composición adecuada para su uso como dispersante, reductora del punto de vertido, y agente contra la corrosión, o mejoradora de la viscosidad, caracterizado por mezclar un hidrocarburo normalmente líquido y/o un éster o poliéster líquido, y al menos aproximadamente 0,001%, sobre el peso de la composición, de un polímero que contiene sulfóxido, soluble en aceite, de : (a) aproximadamente de 0,5 a 60% en peso de un monómero que contiene sulfóxido, de fórmula:



donde R es hidrógeno o metilo, R' es un grupo alcoholénico de 2 a 5 átomos de carbono, n es un entero que tiene un valor de 1 a 50, X es hidrógeno o metilo, y R'' es un alcohol



de 1 a 18 átomos de carbono; (b) aproximadamente de 40 a 99,5% en peso de (1) al menos un éster de un ácido carboxílico polimerizable alfa, beta-monoetilénicamente insaturado, y un alcohol que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, alcohol bencílico, un alcohol bencílico o fenol alcohilsustituídos, o un mercaptano C_1 a C_{18} , o (2) un carboxilato de vinilo de hasta aproximadamente 20 átomos de carbono; y (c) de 0 a aproximadamente 15% en peso de otro monómero polimerizable monoetilénicamente insaturado.

10 2º.- Método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicho hidrocarburo normalmente líquido es un combustible hidrocarbonado.

15 3º.- Método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicho hidrocarburo normalmente líquido es un aceite hidrocarbonado.

4º.- Método según el punto 1, caracterizado por el hecho de que dicho éster o poliéster líquido es un aceite lubricante sintético.

20 5º.- Método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicho hidrocarburo líquido y/o éster o poliéster líquido es un fluido hidráulico.

6º.- Método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicho éster líquido es sebacato de di-2-etilhexilo.

25 7º.- Método para preparar una composición adecuada para su uso como dispersante.



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

Esta Memoria consta de treinta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

16 ABO. 1957

P.A.

Alfonso de Elzaburu
Por Poderes