



2 MAY 1933

PATENTE DE INVENCION

Case No. 37 and 38.

353412

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de dispersiones estables pigmentadas de partículas de lubricante sólido"

==.==.==.==.==.==.==.==.==.==

*Solicitante:*ACHESON INDUSTRIES, INC., entidad norteamericana, residente en Michigan National Bank Building, Port Huron, Michigan, EE.UU. de A.

==.==.==.==.==.==.==.==.==.==

Este invento se refiere a un procedimiento para producir dispersiones estables de partículas de lubricante sólido y partículas de pigmento tintóreo en vehículos flúidos no acuosos y estabilizadores empleados en la preparación de estas dispersiones estables.

5.



5. Por el término "dispersión", según se emplea en esta memoria, se entiende un sistema de partículas sólidas diminutas relativamente distintas entre sí y generalmente en suspensión en un medio fluido o líquido. Esta dispersión puede hallarse en forma muy líquida, concentrada o en pasta.

10. Durante muchos años se han venido preparando dispersiones de partículas de lubricante sólido en aceites y otros vehículos no acuosos para diversas aplicaciones lubricantes. Tales dispersiones han encontrado utilidad, pero existen muchas aplicaciones en potencia interesantes para las que la aglomeración y separación de las partículas lubricantes del medio vehículo eran pronunciadas, evitando con ello el uso práctico de tales dispersiones para dichos fines. Este estado de sedimentación o carencia de estabilidad ha sido un problema constante y principal cuando se trataba de temperaturas elevadas de funcionamiento. Con el fin de mejorar la estabilidad de estas dispersiones fluidas lubricantes se han sugerido varios agentes estabilizantes y procedimientos de elaboración; no obstante, ninguna de estas soluciones sugeridas han resultado totalmente satisfactorias y, de hecho, muchas han sido deficientes. Similarmente, la preparación de dispersiones de pigmentos tintóreos es una técnica antigua que se ha visto sometida a los mismos problemas de aglomeración y separación de los pigmentos del medio vehículo. Al igual que con las dispersiones de partículas lubricantes sólidas, se han propuesto diversos agentes estabilizantes y procedimientos de elaboración para aliviar estos problemas;

15.

20.

25.

30.



no obstante, ninguna de las proposiciones anteriores a este invento han sido totalmente satisfactorias. Entre las soluciones propuestas se encuentra el empleo de una amplia variedad de agentes tensioactivos como son las aminas orgánicas, éteres celulósicos, naftenatos metálicos, jabones metálicos y otros, así como los agentes tensioactivos más tradicionales como son los condensados de fenol y otros similares.

Un ejemplo de estos procedimientos anteriormente conocidos, pero insatisfactorios, para producir dispersiones de grafito estables, es el descrito en la Patente Estadounidense 1.732.221, en la que se proponen jabones metálicos polivalentes o sales metálicas de ácidos grasos como agentes para estabilizar las partículas de grafito en aceites; y el procedimiento descrito en la Patente Estadounidense 2.345.198, que propone el uso de jabones aluminicos para estabilizar las partículas de grafito en los aceites. Desde la emisión de estas patentes, se han realizado experimentos llevados a cabo por muchos grupos y personas individuales respecto a procedimientos de estabilización empleando materiales tradicionales tensioactivos, pero sin llegar a dar soluciones satisfactorias a los problemas de estabilización.

Otros inventores han propuesto diversos procedimientos de elaboración para obtener dispersiones estables de grafito-hidrocarburo. Bartell, en la Patente Estadounidense 2.176.879, propone la desintegración de grafito mediante mezcla intensiva con un butadieno polimerizado de peso molecular bajo como agente desintegrante, en combinación con un agente estabilizante como es el leci-



tin o sulfonato mineral, para formar una dispersión de grafito estable, diluible en hidrocarburo.

5. Jacobson, en la Patente Británica 795.957, propone un procedimiento similar de elaboración en un intento de formar dispersiones estables de grafito-hidrocarburo. Jacobson somete las partículas de grafito a molturación intensiva en rodillos con diversos materiales hidrocarburos polimerizados como agentes desintegrantes y después separa el material polímero mediante destilación,
10. por ejemplo, empleando hidrocarburos volátiles. La dispersión de grafito producida se halla prácticamente libre de cualquier agente estabilizante.

15. Los agentes estabilizantes polímeros de este invento, al contrario que los agentes desintegrantes polímeros de la Patente Británica de Jacobson 795.957, permanecen en dispersión enlazados firmemente a las partículas de grafito por medio de fuerzas superficiales y forman partículas de grafito estabilizadas que permanecen en suspensión en el fluido hidrocarburo empleado como vehículo durante largos periodos de tiempo, aún en condiciones graves de floculación.
- 20.

25. Al contrario que en prácticas anteriores para la preparación de dispersiones fluidas, pigmentadas, no acuosas, se ha descubierto que, empleando el agente estabilizante descrito en esta memoria, se pueden preparar dispersiones extremadamente estables de materiales finamente divididos según se describe más adelante, sin tener que añadir los agentes tensioactivos normalmente inadecuados y sin tener que realizar los complicados procedimientos de molturación empleados insatisfactoriamente con an-
- 30.



terioridad a este invento.

- Los nuevos materiales polímeros que se han hallado ser satisfactorios como agentes estabilizantes son los polímeros del tipo del polimetileno con una cadena de carbono principal saturada, con hidrógeno sustituido por grupos metilo en una proporción de sustitución media general de aproximadamente un metilo por cada cuatro átomos de carbono de la cadena, o polímeros del mismo tipo que tengan, además de la sustitución metílica, una sustitución ocasional de grupos de dieno no saturado. La sustitución combinada de grupos de dieno y metilo, cuando ambos se hallan presentes, deberá ser todavía de tal índole que la proporción de sustitución en la cadena principal de carbono de por término medio aproximadamente una sustitución por cada cuatro átomos de carbono.
- 5.
 - 10.
 - 15.

- Descrita de una forma general, la dispersión de este invento comprende: (a) al menos un material sólido finamente dividido, presente en una cantidad del orden de aproximadamente un 0,001 a un 75% del peso de la sustitución, eligiéndose dicho material particulado del grupo consistente en: (1) partículas lubricantes elegidas del grupo de disulfuro de molibdeno, disulfuro de tungsteno, nitruro de boro, sulfuro de plomo y grafito, o (2) pigmento y partículas de relleno elegidos del grupo de dióxido de titanio, negro de humo, talco y mica, (b) un polímero de polimetileno que tenga una cadena principal de carbono saturado, eligiéndose dicho polímero del grupo consistente en (1) copolímeros de etileno y propileno, cuyos copolímeros contienen una proporción de sustitución de grupo de metilo por cada cuatro átomos de carbono de
- 20.
 - 25.
 - 30.



- dicha cadena, (2) terpolímeros de etileno, propileno y un monómero de dieno sin conjugar, conteniendo dichos terpolímeros grupos sustituidos en la cadena en un término medio de aproximadamente un grupo por cada cuatro átomos de carbono de dicha cadena, eligiéndose dichos grupos de la clase consistente en dicho dieno y grupos metilo, y (3) mezclas de dichos copolímeros y terpolímeros, hallándose presente dicho polímero de polimetileno en una cantidad comprendida entre un 5 y un 100%, aproximadamente,
5. del peso del material particulado presente, teniendo dicho polímero una viscosidad de por lo menos unas 10 poises, (c) un material vehículo fluido que forma el resto de la composición.
- 10.

- Desde uno de los aspectos del procedimiento, descrito de una forma general, este invento comprende un procedimiento para producir una composición en dispersión estable que comprende: (a) al menos un material sólido finamente dividido, presente en una cantidad del orden de aproximadamente un 0,001% a un 75% del peso de la composición, eligiéndose dicho material particulado del grupo consistente en: (1) partículas lubricantes elegidas del grupo de disulfuro de molibdeno, disulfuro de tungsteno, nitruro de boro, sulfuro de plomo y grafito, o (2) pigmento y partículas de relleno elegidos del grupo de dióxido de titanio, negro de humo, talco y mica, (b) un polímero de polimetileno que tenga una cadena principal de carbono saturado, eligiéndose dicho polímero del grupo consistente en (1) copolímeros de etileno y propileno, conteniendo dichos copolímeros una proporción de sustitución de grupo de metilo en la cadena por término medio de
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- aproximadamente un metilo por cada cuatro átomos de carbono de dicha cadena, (2) terpolímeros de etileno, propileno y monómero de dieno sin conjugar, conteniendo dichos terpolímeros grupos sustituidos en la cadena que alcanzan por término medio aproximadamente un grupo por cada cuatro átomos de carbono en dicha cadena, eligiéndose dichos grupos de la clase consistente en dichos grupos de dieno y metilo, y (3) mezclas de dichos copolímeros y terpolímeros, hallándose presente dicho polímero de polimetileno en una cantidad comprendida entre un 5 y un 100%, aproximadamente, del peso del material particulado presente, teniendo dicho polímero una viscosidad de por lo menos unas 10 poises, (c) un material vehículo fluido formando el resto de la composición, cuyo procedimiento comprende las operaciones de: (A) mezclar dicho material finamente dividido con dicho polímero de polimetileno para formar una mezcla, y (B) diluir dicha mezcla con dicho material vehículo fluido.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los materiales polímeros específicos que se emplean como estabilizadores son los compuestos elastómeros producidos por copolimerización de monómeros de etileno y propileno, comúnmente conocidos como copolímeros de etileno-propileno. Un copolímero preferente de este tipo tendría proporciones aproximadamente equimoleculares de los monómeros. Estos copolímeros pueden prepararse satisfactoriamente según se describe en la Patente Estadounidense No. 3.300.459.
- 20.
- 25.

- Otros materiales polímeros útiles de este tipo son los compuestos elastómicos de terpolímeros producidos por copolimerización de adición de monómeros de etileno y propileno.
- 30.



leno y propileno con una proporción pequeña de un dieno sin conjugar, comúnmente llamados terpolímeros de etileno-propileno, o terpolímeros de etileno-propileno-dieno.

5. Se han empleado varios monómeros de dieno sin conjugar para producir estos terpolímeros, como por ejemplo dicitlopentadieno, 1:4-hexanodieno, metileno norborneno y otros. Como es lógico, los expertos en la materia encontrarán otros diversos monómeros de dieno sin conjugar que resultarán apropiados, no siendo factor crítico la elección particular de dichos monómeros.
10. Sirven como ejemplo de terpolímeros particularmente útiles para la práctica de este invento aquellos formados por polimerización de monómeros de etileno y propileno y monómeros no saturados del tipo 1:4-hexanodieno. Un terpolímero de preferencia dentro de este tipo que ha demostrado ser satisfactorio contiene aproximadamente un 53% (en peso) de etileno y tiene una insaturación de aproximadamente un 1 a un 5%.
15. Alternativamente, un material polímero para la preparación de una dispersión estabilizada que se ha encontrado satisfactoria es el compuesto que se produce por despolimerización parcial de los copolímeros de etileno-propileno y los terpolímeros de etileno-propileno descritos anteriormente.
20. Estos materiales parcialmente despolimerizados pueden prepararse empleando técnicas tradicionales, por ejemplo, a partir de copolímeros de peso molecular elevado o terpolímeros, mediante tratamiento térmico en atmósfera inerte de una manera similar a la descrita en
- 25.
- 30.



la Patente Británica No. 1.001.455; o en atmósferas reactivas (mezclas de gas con contenido bajo de oxígeno o aire), o en presencia de catalizadores para promover la escisión o ruptura de la cadena, amasando o no la masa polímera caliente.

5.

La despolimerización deberá llevarse a cabo de tal modo que la estructura polímera no se altere químicamente a no ser por acción de escisión para producir así un polímero de peso molecular bajo (y viscosidad inferior) de la misma estructura que el material de iniciación. La despolimerización se realiza hasta un grado que produzca un material de viscosidad apropiada. Los polímeros resultantes de peso molecular inferior pueden evaluarse por mediciones de viscosidad y examen infrarrojo para establecer que no se haya alterado la estructura polímera.

10.

15.

Se ha averiguado que estos copolímeros de etileno-propileno parcialmente despolimerizados y terpolímeros de etileno-propileno parcialmente despolimerizados, o las mezclas de los mismos, son los agentes estabilizantes más útiles porque los materiales de viscosidad inferior pueden utilizarse, manejarse y elaborarse más fácilmente y no dan una viscosidad indeseablemente elevada a los productos finales.

20.

Las viscosidades para los agentes estabilizantes más útiles varían de valores comprendidos entre unas 50 poises a unas 500 kilopoises en la gama preferida. Expuesto de una forma general, la viscosidad puede oscilar de un mínimo de unas 10 poises a un nivel superior limitado solamente por la capacidad conveniente de mezcla del

25.

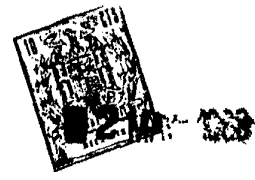
30.



polímero en equipo de elaboración de caucho, o sea, aproximadamente una viscosidad Mooney 100 ML (1+4) a 100°C. Por esto se entiende una viscosidad de 100 de Money determinada a 100°C, rotor grande, un minuto de tiempo de calentamiento, tomándose la lectura al cabo de cuatro minutos.

La cantidad de agente estabilizante necesaria para producir dispersiones satisfactorias varía con el tamaño y tipo de partículas que se ha de dispersar y el carácter del medio de dispersión. En general, se ha descubierto que se pueden producir dispersiones satisfactorias con una proporción mínima de agente estabilizante respecto a las partículas, de aproximadamente un 5% en peso. También se han producido dispersiones adecuadas empleando proporciones de hasta un 100% en peso. Tales proporciones elevadas no son esenciales para la mayoría de los aceites o pigmentos, pudiéndose preparar dispersiones satisfactoria a niveles inferiores con las ventajas adicionales de un menor costo de material y condiciones más fáciles de elaboración. Las proporciones preferidas de estabilizador respecto a los pigmentos son las comprendidas entre un 10 y un 75% en peso, aproximadamente.

Las partículas de grafito que se pueden emplear para formar dispersiones estables en vehículos fluidos oleosos, según este invento, pueden ser grafitos naturales o grafitos de horno eléctrico. El tipo que se haya de emplear no es un factor crítico en la puesta en práctica del invento; sino que más bien se haya dictado por el uso final a que se vaya a destinar la dispersión gra-



fitada. A título de ejemplo, parece ser que las propiedades lubricantes son mayores cuando se emplea grafito de horno eléctrico de gran pureza (99+%) con aceites lubricantes normales.

- 5. Los tipos de materiales sólidos finamente divididos que se pueden elaborar en dispersiones estables mediante este invento son: lubricantes sólidos y pigmentos tintóreos y materiales de relleno. El grupo de lubricantes sólidos comprende los lubricantes, disulfuro de molibdeno, disulfuro de tungsteno, nitruro de boro, sulfuro de plomo y grafito. Los pigmentos tintóreos y materiales de relleno que se han dispersado con éxito comprenden los negros de carbón (tanto los negros de carbón de partículas finas como los más bastos negros de carbón térmicos), dióxido de titanio, talco, mica y otros.
- 10.
- 15.

El tamaño de los materiales finamente divididos deberá ser generalmente más fino el número 100 de malla de normas estadounidenses (o sea, 149 micras).

- 20. Para fines de lubricación las dispersiones que contienen partículas lubricantes sólidas inferiores a unas 75 micras son las más eficaces. Para conseguir un desarrollo de color más eficaz, es preferible emplear pigmentos tintóreos con un tamaño de partícula inferior a unas 10 micras. Si es importante que el compuesto se halle extremadamente libre de sedimentación, el tamaño de partícula deberá ser de aproximadamente una micra.
- 25.

Aunque los materiales polímeros de este invento son útiles principalmente como agentes estabilizantes, puede ocurrir durante el proceso de mezcla una de-

- 30.



sintegración limitada de las partículas de lubricante o pigmento, y particularmente agregados de esas partículas, en condiciones rigurosas de mezcla.

- El procedimiento preferido para formar dispersiones estables por este método emplea técnicas de elaboración que dan dispersiones con un contenido elevado, generalmente a un 10%-75% (en peso) de partículas en un vehículo fluido, pero esto puede variar dentro de amplios límites. El vehículo es un material esencialmente orgánico, normalmente aceite de petróleo, pero se ha descubierto que también son satisfactorios otros vehículos, incluyendo los aceites vegetales como es el aceite de colza, hidrocarburos líquidos tales como las naftas de petróleo alifático y naftas de petróleo aromático y otros similares. Estas dispersiones de elevado contenido o concentrados se diluyen normalmente con cantidades adicionales de fluido hasta alcanzar niveles de contenido en partículas de aproximadamente un 0,001% a un 15% para la mayoría de los usos. El diluyente puede ser el mismo material empleado como vehículo del concentrado o materiales miscibles tales como otros aceites de petróleo o mezclas de aceites, grasas, otros hidrocarburos líquidos y similares.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Los expertos en la materia el vehículo o vehículos empleados en particular pueden variar dentro de amplios límites y su elección no es un factor de importancia.

25.

Se han propuesto diversos métodos de experimentación para evaluar las propiedades de estabilidad de las dispersiones de aceite pigmento, tales como las

30.



- pruebas de almacenamiento a largo plazo (durante periodos y condiciones de almacenamiento diversos), pruebas de uso prolongado, etc. Se ha descubierto que se pueden obtener resultados útiles comparativos en el laboratorio en periodos razonables de tiempo por medio de dos pruebas a temperatura elevada normalizada, que se detallan a continuación.
- 5.

PRUEBA DE ESTABILIDAD DE ACEITE CALIENTE

- La dispersión de pigmento-aceite se diluye con una serie de aceites de referencia hasta un contenido uniforme de aproximadamente un 0,2 por ciento en peso. La dispersión diluida se calienta y mantiene en un recipiente de cristal abierto, prácticamente lleno, con una capacidad de 36,96 ml a una temperatura de $160^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 20 horas. Al final de este periodo se examina visualmente la dispersión a 160°C y microscópicamente a temperatura ambiente para determinar su estabilidad a temperaturas extremas.
- 10.
- 15.

- Para realizar el examen visual, se introduce una espátula metálica 25 mm en el material caliente y se saca sin agitar o mover indebidamente la muestra. Se observa la película de aceite sobre la hoja de la espátula. Si la película tiene color y es opaca, se deja enfriar la muestra y se examina adicionalmente al microscopio, evitando lo más posible su agitación o deslizamiento. Si no se encuentran agregados, o estos agregados están compuestos de muy pocas partículas, se valora el material como aceptable, pero la presencia de cadenas de partículas floculadas indica una estabilidad insatisfactoria. La estabilidad puede juzgarse como insa-
- 20.
- 25.
- 30.



tisfactoria basándose solamente en la observación visual de la espátula si la película de aceite es transparente, que indica que la floculación y sedimentación ocurre en prácticamente todas las partículas.

5.

PRUEBAS DE DURACION SIMULADA

La dispersión de pigmento-aceite se diluye con una serie de aceites de referencia hasta alcanzar un contenido uniforme de aproximadamente un 0,2 por ciento en peso. Se añade un 1% de agua a la dispersión diluida y se calienta y mantiene a una temperatura de $120^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, examinándose a diario.

10.

Este examen diario se realiza empleando una espátula de la forma descrita en las pruebas de "Estabilidad de Aceite Caliente". El tiempo en días en que tiene lugar el fallo, indicado por una película de aceite transparente, se registra como "duración " o "vida" en días. Esta prueba dá una indicación de la duración útil de la dispersión.

15.

Los aceites diluyentes (de referencia) empleados en estas pruebas ejercen un pronunciado efecto sobre los resultados obtenidos. En las pruebas a plena evaluación realizadas con los estabilizadores que culminan en este invento, se emplearon más de 30 aceites de refinación disponibles en mercado y aceites propios para cárteres de motores de combustión interna como aceites diluyentes para estas pruebas a temperaturas elevadas. No obstante, en esta memoria damos únicamente los resultados obtenidos con tres aceites ilustrativos de tres niveles de capacidad de floculación:

20.

25.

30. Aceite "A" -- un aceite hidrocarburo neutro refinado



disolvente con propiedades flocculantes normales (500 SSU a 37,6°C).

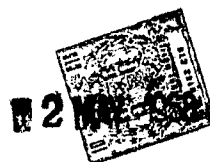
5. Aceite "B" -- un aceite de nuestra propiedad para carácter de motores de combustión interna, (calidad primable), nivel de aditivo medio, para trabajos medios con propiedades flocculantes elevadas.

10. Aceite "C" -- un aceite de nuestra propiedad para carácter de motores de combustión interna (calidad primable), con contenido elevado de aditivo, para trabajos pesados, con propiedades flocculantes extremadamente fuertes.

15. Los resultados de las pruebas publicados en esta memoria se basan en pruebas realizadas empleando estos tres aceites y dan una evaluación de la capacidad estabilizante superior de los estabilizadores de este invento en diversas condiciones de uso. Los resultados obtenidos en las pruebas de evaluación con los demás aceites dieron resultados comparables.

20. EJEMPLO I

25. Se pusieron 100 partes de disulfuro de molibdeno con un tamaño medio de partícula inferior a 1 micra en un mezclador interno de doble brazo con 15 partes de un copolímero de etileno-propileno parcialmente despolimerizado (viscosidad de 110 kilopoises) empleando como fuente de material el copolímero del Ejemplo V. La combinación, que tenía una consistencia de pasta espesa, se mezcló por espacio de 6 horas. Al final de este período se añadieron 80 partes de un aceite de petróleo
30. neutro disolvente (500 SSU a 37,6°C) a la mezcla en pe-



queños incrementos, mezclando entre adición y adición, y continuando el mezclado durante 15 minutos más al terminar de añadir para asegurar uniformidad en la dispersión. La dispersión sacada del mezclador tenía forma de fluido viscoso, que se evaluó diluyendo esta dispersión concentrada con aceites de experimentación y sometiendo estas diluciones a la "prueba de estabilidad de aceite caliente" y la "prueba de duración simulada". Los resultados satisfactorios de estas pruebas se incluyen en la Tabla I.

EJEMPLO II

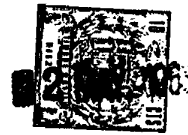
Se preparó una dispersión concentrada de disulfuro de molibdeno en aceite como en el Ejemplo I, a excepción de que se emplearon 15 partes de copolímero de etileno-propileno parcialmente despolimerizado, con una viscosidad de 52 kilopoises. Los demás ingredientes y condiciones de elaboración fueron los mismos.

Los resultados satisfactorios obtenidos con esta dispersión se indican en la Tabla I.

EJEMPLO III

Se preparó otra dispersión en un aparato y de una forma similares al Ejemplo I a excepción de que el copolímero de etileno-propileno parcialmente despolimerizado tenía una viscosidad de 0,12 kilopoises y se añadieron 20 partes de aceite de petróleo en el mezclador inicialmente al mismo tiempo que el copolímero. Al cabo de un periodo de 6 horas de mezcla, se añadió más aceite como en el ejemplo I. Los resultados superiores obtenidos se indican en la Tabla I.

EJEMPLO IV



5. Se preparó otra dispersión como en el Ejemplo III a excepción de que el agente estabilizante empleado consistía en 15 partes de terpolímero de etileno-propileno (viscosidad muy aproximada a 100.000 kilopoises), que contenía un 53% de etileno, 2-3% de insaturación del monómero de dieno, que era del tipo de 1:4-hexanodieno, denominado comercialmente como "Nordel 1040", y se añadieron 30 partes del aceite de petróleo al mezclador al mismo tiempo que el terpolímero.

10. Los resultados satisfactorios obtenidos con esta dispersión se indican en la Tabla I.

EJEMPLO V

15. Se preparó una dispersión como en el Ejemplo IV a excepción de que el estabilizador polímero empleado consistía en 15 partes de copolímero de etileno-propileno (viscosidad superior a 100.000 kilopoises). El copolímero con una proporción de etileno:propileno de aproximadamente 1:1 es el material de origen empleado para producir el copolímero parcialmente despolimerizado empleado en el Ejemplo I.

20. Los resultados satisfactorios obtenidos con esta dispersión se indican en la Tabla I.

EJEMPLO VI

25. Se preparó una dispersión como en el Ejemplo II a excepción de que se emplearon 15 partes de copolímero de etileno-propileno parcialmente despolimerizado (viscosidad de 110 kilopoises) y el aceite empleado era una mezcla de aceites de petróleo neutros disolventes (aproximadamente 50% de un aceite 150 SSU a 37,6°C y 50% de un aceite 500 SSU a 37,6°C). Se evaluó la dispersión obtenida y

30.



los resultados se indican en la Tabla I.

EJEMPLO VII

5. Se pusieron 100 partes de grafito de horno eléctrico (99+% de contenido en carbón grafito, con un área superficial de 150 metros cuadrados por gramo) en un mezclador interno de doble brazo con 100 partes de un copolímero de etileno-propileno parcialmente despolimerizado (viscosidad de 50 kilopoises). Este copolímero tenía una proporción de etileno:propileno de aproximadamente 1:1 y una viscosidad inicial antes de ser despolimerizado de 100.000 kilopoises. La combinación, que tenía la consistencia de una pasta espesa, se mezcló durante 6 horas. Al final de este tiempo se añadieron a la mezcla en pequeños incrementos 80 partes de un aceite de petróleo neutro disolvente (500 SSU a 37,6°C), mezclando entre adición y adición, y continuando el mezclado durante 15 minutos más después de haber terminado la adición para asegurar uniformidad de la dispersión. La dispersión sacada del mezclador tenía forma de fluido viscoso, que se evaluó diluyendo esta dispersión concentrada con aceites de referencia y sometiendo estas diluciones a la "prueba de estabilidad de aceite caliente" y a la "prueba de duración simulada". Los resultados satisfactorios de estas pruebas se indican en la Tabla II.

EJEMPLO VIII

25. Se preparó una dispersión concentrada de grafito en aceite como en el Ejemplo VII, a excepción de que la cantidad de copolímero parcialmente despolimerizado se redujo a 57 partes. Los demás ingredientes y condiciones de elaboración fueron los mismos.

30.



Los resultados satisfactorios de las pruebas obtenidas con esta dispersión se indican en la Tabla II.

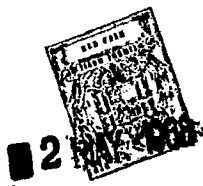
EJEMPLO IX

5. Se preparó otra dispersión en un aparato y de una forma similares al Ejemplo VII a excepción de que el grafito de horno eléctrico tenía un mayor tamaño de partícula (área superficial de 95 metros cuadrados por gramo) y el copolímero de etileno-propileno parcialmente despolimerizado tenía una viscosidad de 9 kilopoises y
10. solo se emplearon 40 partes y se añadieron 20 partes de aceite de petróleo al mezclador inicialmente al mismo tiempo que el copolímero. Después de un periodo de 6 horas de mezcla, se añadió aceite adicional como en el Ejemplo VII. Los resultados superiores obtenidos se indican
15. en la Tabla II.

EJEMPLO X

20. Se preparó otra dispersión como en el Ejemplo IX a excepción de que el agente estabilizante empleado consistía en 30 partes de terpolímero de etileno-propileno (viscosidad superior a 100000 kilopoises), que contenía aproximadamente un 53% de etileno, 2-3% de insaturación del monómero de dieno, que era del tipo de 1:4 hexanodieno, comercialmente denominado "Nordel 1040", y se añadieron 30 partes del aceite de petróleo al mezclador al mismo tiempo que el terpolímero. El Nordel 1040 tenía una
25. densidad relativa de 0,85, un índice de refracción de 1,481 - 1,484, y un coeficiente de dilatación lineal de aproximadamente $2,3 \times 10^{-4} (\text{°C})^{-1}$.

30. Los resultados satisfactorios obtenidos con esta dispersión se indican en la Tabla II.



EJEMPLO XI

5. Se preparó una dispersión como en el Ejemplo X a excepción de que el estabilizador polímero empleado consistía en 30 partes de copolímero de etileno-propileno (viscosidad superior a 100.000 kilopoises). El copolímero tenía una proporción de etileno:propileno de aproximadamente 1:1 y es el material de origen empleado para producir el copolímero parcialmente despolimerizado del Ejemplo VII.

10. Los resultados satisfactorios obtenidos con esta dispersión se indican en la Tabla II.

EJEMPLO XII

15. Se preparó una dispersión como en el Ejemplo IX a excepción de que se emplearon 40 partes de copolímero de etileno-propileno parcialmente despolimerizado (viscosidad de 45 kilopoises) y el aceite empleado era una mezcla de aceites de petróleo neutro disolvente (aproximadamente un 50% de aceite 150 SSU a 37,6°C y un 50% de aceite 500 SSU a 37,6°C). Se evaluó la dispersión obtenida y los resultados se indican en la Tabla II.

EJEMPLO XIII

25. Se preparó una dispersión como en el Ejemplo IX a excepción de que el copolímero de etileno-propileno parcialmente despolimerizado tenía una viscosidad de 55 kilopoises y se emplearon 40 partes.

Los resultados superiores obtenidos con esta dispersión se incorporan en la Tabla II.

30. Se prepararon dispersiones similares satisfactorias empleando grafitos naturales en escamas y empleando también aceite de colza, naftas de petróleo alifático,



naftas de petróleo aromático y aceite de polipropilen glicol.

EJEMPLO XIV

5. También se podría preparar una dispersión idónea como en el Ejemplo X, a excepción de que el terpolímero empleado sería un terpolímero de etileno-propileno-dieno (comercialmente conocido como "Royalene 301") con las propiedades aproximadas que sigue:

	Viscosidad de Mooney (ML-4 a 100°C)	60
10.	Densidad relativa	0,865
	Materia volátil (% mx.)	1,0
	Indice de iodo	10



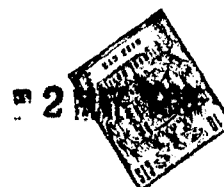
T A B L A I

ACEITE "A"		ACEITE "B"		ACEITE "C"	
Estabilidad de aceite caliente	Duración simulada Dias hasta el fallo	Estabilidad de aceite caliente	Duración simulada Dias hasta el fallo	Estabilidad de aceite caliente	Duración simulada Dias hasta el fallo

La mejor dispersión comercial disponible de di sulfuro de molibdo

	FALLO	8	BUENA	5	FALLO	3
Ejemplo I	BUENA	MAS de 28	"	MAS DE 28	REGULAR	28
EJEMPLO II	"	MAS de 28	"	"	REGULAR	12
Ejemplo III	"	9	"	"	FALLO	5
EJEMPLO IV	"	24	"	"	BUENA	6
EJEMPLO V	"	16	"	"	REGULAR	6
Ejemplo VI	"	28	"	"	BUENA	16

Esta tabla de resultados demuestra la estabilidad superior de las dispersiones preparadas según este invento comparadas con las mejores dispersiones de aceite-disulfuro de molibdeno disponibles comercialmente



T A B L A II

	ACEITE "A"		ACEITE "B"		ACEITE "C"	
	Estabilidad de aceite caliente	Duración simulada Dias hasta el fallo	Estabilidad de aceite caliente	Duración simulada Dias hasta el fallo	Estabilidad de aceite caliente	Duración simulada Dias hasta el fallo
La mejor dispersión comercial disponible de grafito-aceite	FALLO	10	FALLO	28	FALLO	3
Ejemplo VII	BUENA	MAS DE 28	BUENA	MAS DE 28	"	7
Ejemplo VIII	BUENA	"	"	"	"	9
Ejemplo IX	REGULAR	"	"	"	REGULAR	7
Ejemplo X	REGULAR	"	"	"	FALLO	10
Ejemplo XI	REGULAR	"	"	"	"	11
Ejemplo XII	BUENA	"	"	"	REGULAR	11
Ejemplo XIII	BUENA	"	"	"	BUENA	10

Esta tabla de resultados demuestra la estabilidad superior de las dispersiones preparadas según este invento comparada con las mejores dispersiones de aceite-grafito disponibles comercialmente de las que tengamos referencia. Esta superioridad se demuestra por el aumento de duración importante y consistente observado en la "prueba de duración simulada". En la mayoría de los aceites también mejora notablemente la "estabilidad de aceite caliente" siguiendo los principios de este invento. Esta prueba es particularmente



- rigurosa en el aceite "C" y ha sido difícil, si no imposible, antes de este invento, que ninguna dispersión de grafito-aceite pasara esta prueba en este aceite. Los resultados superiores obtenidos por este invento están indicados por la feliz formulación de una pluralidad de dispersiones que resisten aún estas condiciones extremas, de las que tengamos referencia. Esta superioridad se demuestra por el aumento de duración importante y consistente observado en la "prueba de duración simulada". En la mayoría de los aceites también mejora notablemente la "estabilidad de aceite caliente" siguiendo los principios de este invento. Esta prueba es particularmente rigurosa en el aceite "C" y ha sido difícil, si no imposible, antes de este invento, que ninguna dispersión de aceite-disulfuro de molibdeno pasara esta prueba en este aceite. Los resultados superiores obtenidos por este invento están indicados por la feliz formulación de una pluralidad de dispersiones que resisten aún estas condiciones extremas.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Se prepararon dispersiones similares satisfactorias de disulfuro de molibdeno empleando disulfuro de molibdeno de mayor tamaño de partícula y naftas de petróleo alifático, naftas de petróleo aromático y aceite de polipropilenglicol como fluidos vehículos.

25.

EJEMPLO XV

Se preparó una dispersión mezclando partículas de nitruro de boro en un molino con copolímero de etileno-propileno parcialmente despolimerizado (viscosidad de 50 kilopoises) y un aceite de petróleo neu-

30.



tro disolvente (500 SSU a 37,6°C).

Esta dispersión resultó satisfactoria al ser preparada y después de haber sido sometida a la "prueba de estabilidad de aceite caliente".

5.

EJEMPLO XV A - F

Se prepararon dispersiones como en el Ejemplo XV, empleando los pigmentos siguiente:

- A. Dióxido de Titanio
- B. Negro de carbón de partículas finas de elevado color
- 10. C. Negro de carbón término medio
- D. Talco
- E. Sulfuro de plomo
- F. Mica

15.

Todas estas dispersiones resultaron satisfactorias cuando se probó su calidad y estabilidad de dispersión.

EJEMPLO XVI

Se preparó una dispersión como en el Ejemplo XV empleando partículas de disulfuro de tungsteno . Se preparó una dispersión satisfactoria que pasó con éxito la prueba de "Estabilidad de aceite Caliente".

20.

A pesar de que será evidente que las formas de realización del invento preferidas que se han descrito están bien calculadas para cumplir con las finalidades anteriormente mencionadas, se verá que el invento es susceptible de modificación, variación y cambio sin desviarse del alcance debido o justo significado de las reivindicaciones adjuntas.

25.

N O T A

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica



- debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a unas
5. solicitudes de patente presentadas en Norteamérica con los números Ser. nos. 637.088 de 9 de Mayo de 1967 y 644.832 de 9 de Junio de 1967, acogiendo por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del
10. referido invento y por lo que se solicita Patente de In vención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DISPERSIONES ESTABLES PIGMENTADAS DE PARTICULAS DE LUBRICANTE SOLIDO", caracterizándose por lo siguiente:
15. 1.- Procedimiento para la obtención de dispersiones estables pigmentadas de partículas de lubricante sólido, caracterizado porque en una primera etapa, al menos un material sólido finamente dividido, elegido del grupo consistente en partículas lubricantes seleccionadas del grupo de disulfuro de molibdeno, disulfuro de tungsteno, nitruro de boro, sulfuro de plomo y grafito;
20. o partículas seleccionadas del grupo de dióxido de titanio, negro de humo, talco y mica, en una cantidad comprendida entre un 0,001 y un 75%, preferentemente entre un
25. 0,001 y un 15% en peso, respecto al peso de la composición, se mezcla con un 5 a un 100%, preferentemente con un 10 a un 75% en peso, respecto al peso del material finamente dividido presente, de un polímero de polimetileno de una viscosidad de, por lo menos, 10 poises, preferentemente
30. entre 10 poises y 500 kilopoises y que tiene una



- cadena carbonada principal saturada, elegido del grupo consistente en copolímeros de etileno y propileno, con teniendo dichos copolímeros una proporción de sustitución de grupos metilo en la cadena, por termino medio, de aproximadamente un grupo metilo por cada 4 átomos de carbono de dicha cadena; terpolímeros de etileno, propileno y un monómero dienico no conjugado, conteniendo dichos terpolímeros grupos sustituidos en la cadena, que dan por término medio, aproximadamente un grupo por cada 4 átomos de carbono en dicha cadena, seleccionándose dichos grupos de la clase consistente en grupos diénicos y grupos metilo; y mezclas de dichos copolímeros y terpolímeros y, en una segunda etapa, la mezcla resultante se diluye con un material vehículo fluido.
5. de aproximadamente un grupo metilo por cada 4 átomos de carbono de dicha cadena; terpolímeros de etileno, propileno y un monómero dienico no conjugado, conteniendo dichos terpolímeros grupos sustituidos en la cadena, que dan por término medio, aproximadamente un grupo por cada 4 átomos de carbono en dicha cadena, seleccionándose dichos grupos de la clase consistente en grupos diénicos y grupos metilo; y mezclas de dichos copolímeros y terpolímeros y, en una segunda etapa, la mezcla resultante se diluye con un material vehículo fluido.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como material finamente dividido se emplea preferentemente uno elegido del grupo consistente en disulfuro de molibdeno y grafito, con un tamaño de partícula más fino de 149 micras, preferentemente más fino de 75 micras.
15. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como polímero se emplea uno seleccionado del grupo consistente en un copolímero que contiene proporciones aproximadamente equimolares de etileno y propileno, y un terpolímero de etileno, propileno y 1,4-hexanodieno, conteniendo dicho terpolímero un 53 % en peso, aproximadamente, de etileno y una insaturación de un 1 a un 5 % aproximadamente.
20. 4.- Procedimiento para la obtención de dispersiones estables pigmentadas de partículas de lubricante
- 25.
- 30.



sólido, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

2 MAY. 1968

Madrid,

ACHESON INDUSTRIES, INC.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODEI
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz