

MP/.

5184761

13



Int. Cl: C 10 M 107/08, 107/32, 107/42

memoria descriptiva

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. G.

Clase C 10

Subclase M

CLASE DE REGISTRO

una Patente de Invención, por veinte años en España,

NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE

Röhm & Haas GmbH.
(sociedad alemana)

RESIDENCIA Y DOMICILIO

61 Darmstadt (Alemania)
Mainzer Strasse, 42

OBJETO

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ADITIVOS PARA ACEITES LUBRIFICANTES".

INVENTORES:

Ernst Koch y Ulrich Schödel, ambos de nacionalidad alemana.



1 Se conocen aditivos para aceite lubricante con acción dispersante y detergente, que se componen de productos de aneji3n de determinadas poliaminas a poliisobutileno. Su acci3n detergente, sin embargo no cumple en todos los casos las exigencias, que se presentan en la pr3ctica.

5 Adem3s han llegado a conocerse como aditivos dispersantes sin notable acci3n detergente, los polimerizados mixtos de tamp3n de mezclas mon3meras conteniendo nitr3geno sobre un polimerizado b3sico soluble en aceite. Tales polimerizados mixtos de tamp3n, por ejemplo, se producen seg3n la patente de Estados Unidos 3.087.875 por polimerizaci3n, de qu3mica de radiaci3n, de mon3meros conteniendo nitr3geno, en presencia de polimerizados de 3steres de 3cido metacr3lico superiores. Los productos fabricados por v3a qu3mica de radiaci3n no han alcanzado ninguna importancia pr3ctica.

15 Por el contrario, se fabrican aditivos de aceite lubricante seg3n la memoria de la patente alemana 1.118.871 en t3cnica industrial, polimerizando radicalmente de 40 a 85%, los mon3meros, que conducen a polimerizados solubles en aceite, mezc3ndose seguidamente con un mon3mero conteniendo nitr3geno, prosigui3ndose despu3s la polimerizaci3n hasta la total reacci3n. Los productos as3 fabricados presentan una satisfactoria acci3n dispersante, si presentan un contenido de por lo menos 8% de peso de N-vinil-pirrolidona en el polimerizado.

25 Se obtienen productos de acci3n dispersante mejorada seg3n la memoria de la patente inglesa n3 1.068.283, respectivamente la memoria de la patente francesa 1.437.012.



1
5
10
15
20
25
30

cuando en presencia de un polimerizado básico, que está constituido de

a) ésteres de ácido acrílico o metacrílico por lo menos con 8, preferentemente 12 a 16 átomos C en el resto de alcohol o ésteres de ácido fumárico o itacónico con 8 a 18 átomos de C en el resto de alcohol o de mezclas de estos ésteres entre sí o con cantidades menores de ésteres acrílicos o metacrílicos con 1 a 4 átomos de C en el resto de alcohol, aminoalquilésteres del ácido acrílico o metacrílico, acetato de vinilo o mezclas de estos monómeros ó

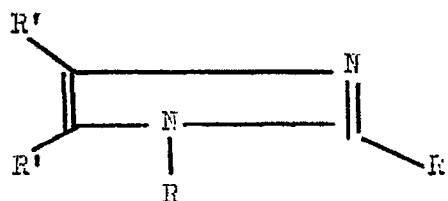
b) de isobutileno,
se polimeriza un compuesto insaturado, radicalmente con un átomo terciario de nitrógeno, importando la parte de este compuesto insaturado de 2 a 30% de peso, referido al polimerizado de base. El régimen de cantidades preferido está situado en 3 a 4,5% de peso, Como compuesto conteniendo nitrógeno se emplea preferentemente N-vinil-pirrolidona. Bajo "polimerización radical" se entiende la polimerización producida por iniciadores de polimerización, formadores de radicales, como azo-compuestos o peróxidos, pero no la polimerización producida por rayos ricos en energía. Las adiciones de aproximadamente 3% de tales polimerizados mixtos de tampón, confieren a los aceites lubricantes buenas propiedades dispersantes pero permiten alcanzar en la marcha de ensayos "Diesel"-MWM durante 50 horas solamente 75 puntos según el método de evaluación establecido para la acción detergente por E Kruppke ("The Engine Testing of Crankcase Lubricating Oils", 1962, páginas 53 - 67, "Engine Testing and Evaluación



1 of Crankcase Lubricants"). Un incremento de la efectividad
por encima de este valor sólo es posible por un esencial
aumento de la participación del monómero conteniendo nitró-
geno.

5 El efecto detergente de los productos, según las
antes mencionadas memorias de patentes, es insatisfactorio
en tanto se utilicen cantidades económicamente aceptables
de los allí mencionados monómeros, conteniendo nitrógenos.

10 Ahora se ha encontrado que el efecto detergente
de los productos conocidos puede incrementarse en una medi-
da sorprendente, cuando se utiliza como compuesto insatura-
do, conteniendo nitrógeno, los derivados polimerizables del
imidazol de la fórmula general



20 en que R puede ser un grupo con un doble enlace de carbono
polimerizable como el grupo vinilo, isopropinilo, acriloxi-
alquilo o metacriloxialquilo,

y R' son restos iguales o diferentes del grupo de
hidrógeno, alquilo y aralquilo y dos restos R', situados en
átomos vecinos de carbono pueden estar cerrados en un anillo.

25 Estos monómeros se emplean en cantidades hasta 15%
de peso, preferentemente de 1 a 10% de peso, pero al lado
de estos monómeros también pueden utilizarse al mismo tiem-
po otros monómeros conteniendo nitrógeno, por ejemplo N-vi-



1 nil-pirrolidona, N-vinil-succinimida, N-vinil-N-etilacetamida o N-vinil-metilbenzamida. Con ventaja especial respecto a la evitación de la formación de laca, al lado de los monómeros conteniendo nitrógeno, que deben emplearse según el
5 invento, pueden utilizarse al mismo tiempo monómeros insaturados, conteniendo grupos OH, por ejemplo, etilenglicolmonoacrilato o propilenglicolmonoacrilato como componentes tamponadores, polimerizantes. Los productos según el invento son polimerizados mixtos de tampón, cuya cadena principal está compuesta de

15 a) ésteres de ácido acrílico o metacrílico, por lo menos con 8, preferentemente 12 a 16 átomos de C en el resto de alcohol ó ésteres de ácido fumárico o itacónico con 8 a 18 átomos de C en el resto de alcohol o de mezclas de estos ésteres, eventualmente en cantidades subordinadas de ésteres acrílicos o metacrílicos con 1 a 4 átomos de C en el resto de alcohol, aminoalquilésteres del ácido acrílico o metacrílico, vinilacetato o mezclas de estos monómeros
20 ros, o

b) de isobutileno
y sus ramas de tampón por lo menos parcialmente de uno de los derivados de imidazol caracterizados con mayor detalle precedentemente, y en la parte restante, eventualmente, de
25 uno o varios compuestos insaturados con átomo de nitrógeno terciario, respectivamente de compuestos polimerizables conteniendo grupos OH.

Al lado de unidades de monómeros conteniendo nitrógeno, respectivamente grupos OH, las ramas de tampón tam



1 bién pueden contener unidades de ésteres libres de nitrógeno del ácido acrílico, metacrílico, itacónico o fumárico.

5 La superior actividad detergente de derivados de imidazol en polimerizados mixtos de tampón era sorprendente y no previsible, ya que compuestos de nitrógeno constituídos análogamente, por ejemplo, N-vinil-2-pirrolidona no permiten alcanzar una acción detergente equivalente por lo menos no lo permiten hasta que la participación de estos compuestos de nitrógeno se incremente al múltiplo de la cantidad a utilizar según el invento, de derivados de imidazol polimerizables. El ensayo de comparación, indicado al final de los ejemplos, demuestra que, incluso al aumentar la participación de monómeros conteniendo nitrógeno de 5%, en el caso del 1 - vinil-2-metilimidazol (ejemplo 2), a 15% de peso, en el caso del N-vinil-2-pirrolidona, el valor para la limpieza del pistón desciende de 90 puntos a 80 puntos.

15 La acción especial de los derivados de imidazol polimerizables no sólo se muestra claramente en la utilización del cuerpo fundamental, es decir del N-vinil-imidazol, sino que se manifiesta también en los derivados de imidazol especialmente alquilsustituídos en la segunda posición. Entre estos deben indicarse especialmente los derivados del 2-metil-imidazol, 2-isopropilimidazol y del 2-t-butylimidazol. Por razón de su buena accesibilidad técnica se prefieren aquellos derivados de imidazol que, como grupo polimerizable, llevan un grupo de N-vinilo. Otros grupos adecuados son por ejemplo, el grupo N-metacriloxietilo o el grupo N-acrilamidoetilo. Considerando simultáneamente la accesibi-



1 lidad técnicamente fácil, la buena posibilidad de polimeri-
zación y la producción de un buen efecto dispersante y de-
tergente deben hacerse resaltar especialmente N-vinilimida-
zol, 1-vinil-2-metil-imidazol y 1-vinil-2-etil-imidazol.

5 La polimerización se ejecuta generalmente como
polimerización de disolución en aceite con uno de los cono-
cidos iniciadores formadores de radical, como por ejemplo
azodiisodinitrilo de ácido butírico, dietiléster de ácido
10 azodiisobutírico, butilperbenzoato terciario o butilhidrope-
róxido terciario, ventajosamente con exclusión de aire. La
polimerización en otros disolventes es fundamentalmente po-
sible.

15 La polimerización se ejecuta generalmente como
polimerización de disolución en aceite con uno de los cono-
cidos iniciadores formadores de radical, como por ejemplo
azodiisodinitrilo de ácido butírico, dietiléster de ácido
azodiisobutírico, butilperbenzoato terciario o butilhidroxi-
peróxido terciario, ventajosamente con exclusión de aire.
20 La polimerización en otros disolventes es fundamentalmente
posible.

25 Un aceite lubricante, que ha sido aproximadamen-
te provisto de 6% de un aditivo de aceite lubricante, que
ha sido preparado en el sentido del invento con 4,5%, refe-
rido al polimerizado de base, de 1-vinil-2-metil-imidazol,
en la marcha de ensayo Diesel -MWM (Motorenwerke Mannheim)
durante 50 horas, permite alcanzar 92 puntos, mientras que
un resultado equivalente, con una adición de igual importe
de un polimerizado de tampón de la N-vinilpirrolidona, sólo



1
5
10
15
20
25
30

se alcanza cuando se emplea más de 30% de este monómero para la preparación del polimerizado de tampón. Al utilizar 15% de vinilpirrolidona, por el contrario se alcanzan sólo aproximadamente 95 puntos.

Los productos de aceite lubricante según el invento pueden agregarse a cualquier aceite de base, usual en el comercio, así como a aceites de síntesis o mezclas de aceites naturales minerales. Por la adición de antioxidante, y/o medios protectores de oxidación, por ejemplo, petróleosulfonato de calcio se alcanzan aceites multigrado, que corresponden al L-38 (ensayo L-38: F T M S Method NO. 3405 (Diciembre 30, 1941); A. Schilling, Motor Oils and Engine Lubrication, 4, 31, Scientific Publications (G.B.) Ltd. 1968) y al Falcon-Rust-Test (Ghannan (F.), Puia (G.), Robinson (R.), S.A.E. Preprint 650.869, Nov. 1965). No deberá dejarse de mencionar que, en tanto en casos especiales se haga necesaria una combinación de los nuevos productos con detergentes de la clase conocida, puede efectuarse tal combinación sin reservas.

En los subsiguientes ejemplos se describirá la preparación de los polimerizados mixtos de tampón según el invento. Los pesos moleculares de los polimerizados de base, designados con M_w son valores medios de peso. Se midieron según el método de difusión de luz, en solución de butilacetato a 20°C, con el Photo-Gonio-Diffusometer de la casa Sofica.

La acción detergente de los polimerizados mixtos de tampón obtenidos se juzgó, según la marcha de ensayo



1 Diesel MWM descrita por E. Kruppke ("The Engine Testing and
Evaluation of Crankcase Lubricants" en "The Engine Testing
of Crankcase Lubricating Oils", 1962, páginas 53 a 67, de
5 "Report of the Institute of Petroleum Conference", Brighton,
17 - 19, 5. 61) durante 50 horas. La base de juicio es la
limpieza del pistón. La limpieza total se evalúa con 100
puntos, la suciedad total, con 0 puntos. En los ejemplos
siguientes se agregan, al mismo aceite mineral de base, 12%
10 de peso de los respectivos productos, es decir de la solu-
ción de polimerizado al 50%. Los valores conseguidos para
la limpieza del pistón son tanto más sorprendentes cuanto que,
como se sabe, cantidades tan grandes de aditivos altamente
polímeros de aceite lubricante, como se emplean en los
Ejemplos posteriores, producen fuertes depósitos de carbón.
15 Todos los ensayos de marcha se hicieron sin ulteriores adi-
tivos.

Ejemplo 1:

20 90 partes de peso de un polimerizado mixto (con
un Mw de aproximadamente 70.000, determinado por difusión
de luz) de 10 partes de peso de metilmetacrilato y 90 par-
tes de peso de una mezcla de ésteres de ácido metacrílico
de alcoholes grasos (número medio de C 14,0) disueltos en
100 partes de peso de aceite mineral (viscosidad del aceite
25 mineral a 98,89°C = 4,0 c hora) se mezclan con 10 partes
de peso de 1-vinil-2- metilimidazol y 0,5 partes de peso
de solución de butilperbenzoato terciario (al 50% en aceite
mineral) y se polimerizan agitando y con exclusión de aire
aproximadamente 8 horas a 130°C. Después de un tiempo de
30



1 reacción de 1 a 3 horas se agregan y se extraen por polimerización en cada caso 0,1 partes de peso de la solución de butilbenzoato terciario.

5 La marcha de ensayo Diesel de MWM da por resultado 91 puntos según el método de ensayo arriba descrito.

Ejemplo 2:

10 95 partes de peso de un polimerizado mixto (Mw aproximadamente 30.000) de 4 partes de peso de metilacrilato, 10 partes de peso de metilmetacrilato y 86 partes de peso de una mezcla de ésteres de ácido metacrílico de alcoholes grasos (número medio de C 14,0) disueltos en 100 partes de peso del aceite mineral, mencionado en el ejemplo 1, se mezclan con 5 partes de peso de 1-vinil-2-metilimidazol y 15 0,5 de peso de solución de butilperbenzoato terciario (al 50% en aceite mineral), y mediante agitación y exclusión de aire se polimerizan aproximadamente durante 8 horas a 130°C).

La limpieza del pistón después de la marcha de ensayo Diesel MWM se evalúa con 90 puntos.

20 Ejemplo 3:

Se repite el procedimiento según el Ejemplo 1 con la diferencia de que en lugar de emplear 1-vinil-2-metilimidazol, se utiliza 1-vinil-2-etilimidazol.

25 Con el polimerizado mixto de tampón obtenido, en la marcha de ensayo Diesel MWM puede conseguirse una valoración de pistón de 89 puntos.

Ejemplo 4:

30 90 partes de peso de un polimerizado mixto (Mw aproximadamente 70.000) de 45 partes de peso de butilmeta-



1

5

10

15

20

25

30

crilato y 55 partes de peso de una mezcla de ésteres de ácido metacrílico de alcoholes grasos (número medio de C 14,0) disueltos en 100 partes de peso de aceite mineral, se mezclan con 10 partes de peso de 1-vinil-2-metilimidazol y 0,5 partes de peso de solución de butilperbenzoato terciario (al 50% en aceite mineral) y mediante agitación y exclusión de aire se polimeriza durante aproximadamente 8 horas a 130°C. Después de un tiempo de reacción de 1 a 3 horas, en cada caso se agregan posteriormente y extraen por polimerización 0,1 partes de peso de la solución de butilperbenzoato terciario. Después de la marcha de ensayo Diesel MWM se evalora la limpieza del pistón con 90 puntos.

Ejemplo 5:

Se repite el Ejemplo 1 con la diferencia de que en lugar de 1-vinil-2-metilimidazol, se emplea el 1-vinilimidazol.

En la marcha de ensayo Diesel MWM se consiguieron 90 puntos.

Ensayo de comparación:

85 partes de peso de un polimerizado mixto (Mw aproximadamente 70,000) de 10 partes de peso de metilmetacrilato y 90 partes de peso de una mezcla de ésteres de ácido metacrílico de alcoholes grasos (número medio de C 14,0) disueltas en 100 partes de peso de aceite mineral, se mezclan con 15 partes de peso de N-vinil-pirrolidona y 0,5 partes de peso de solución de butilperbenzoato terciario y con agitación y exclusión de aire se polimerizan aproximadamente durante 8 horas a 130°C.



1 Después de un tiempo de reacción de 1 a 3 horas,
se agregan posteriormente y extraen por polimerización en
5 cada caso 0,1 partes de peso de la solución de butilperben-
zoato terciario.

 En la marcha del ensayo Diesel MWM se consiguien-
ron 85 puntos.

10

N O T A . -

=====

15

 La presente patente de invención, comprende las
siguientes reivindicaciones:

20

 1.- Procedimiento para la preparación de aditivos
para aceites lubricantes, en que en presencia de un poli-
merizado de base, que está constituido:

25

 a) de ésteres de ácido acrílico o metacrílico
por lo menos con 8, preferentemente 12 a 16 átomos de C,
en el resto de alcohol, o ésteres de ácido fumárico o ita-
cónico con 8 a 18 átomos de C en el resto de alcohol o mez-
clas de estos ésteres entre sí, o con cantidades menores
de ésteres acrílicos o metacrílicos, con 1 a 4 átomos de C,
en el resto de alcohol, aminoalquilésteres del ácido acrí-

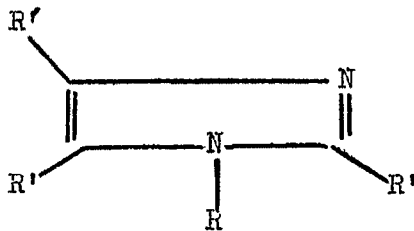
30



1 lico o metacrílico, vinilacetato o mezclas de estos monó-
meros, o

b) de isobutileno,

5 un compuesto insaturado, con un átomo de nitrógeno terciario, se polimeriza radicalmente, en lo que la participación
de este compuesto, referido al polimerizado de base emplea
do, importa de 1 a 15% de peso, caracterizado porque, como
compuesto de nitrógeno insaturado, se emplea un derivado
10 polimerizable del imidazol con la fórmula general



en que R significa un grupo con un doble enlace de carbono
polimerizable, como el grupo vinilo, isopropenilo, acriloxialquilo o metacriloxialquilo,

20 y R' significa restos iguales o diferentes del grupo de hidrógeno, alquilo o aralquilo y dos restos vecinos R' pueden estar cerrados en un anillo.

25 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como derivado polimerizable del imidazol se emplea un derivado de imidazol 2-alquilsustituído.

30 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque, como derivado polimerizable del



1 imidazol, se emplea 1-vinilimidazol, 1-vinil-2-metilimidazol
y/o 1-vinil-2-etilimidazol.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a
5 3, caracterizado porque la polimerización del compuesto de
nitrógeno insaturado se ejecuta en presencia de un polimeri-
zador de base y adicionalmente de ésteres monómeros, libres
de nitrógeno, del ácido acrílico, metacrílico, itacónico
o fumárico.

10 5.- Procedimiento para la preparación de aditivos
para aceites lubricantes.

15 Según se describe y reivindica en la presente me-
moria descriptiva, la cual consta de trece hojas foliadas
y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a

13 MAR. 1969

CARLOS HOEB
P.F.

20

25

30