



F. C. 26-5-75

Int. Cl.:	C08F



1972

406876

MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención se refiere a la preparación de copolimeros acrílicos, especialmente oligómeros de 1-alquenos y ésteres alquílicos superiores de ácido acrílico y/o metacrílico. - - - - -

5.

Las técnicas conocidas para la preparación de copolimeros que contienen 1-alquenos proporcionan productos que tienen una amplia diversidad o gama de peso molecular y una heterogeneidad composicional extremada. Aunque los copolimeros formados pueden presentar buenas propiedades, la cantidad de polímero necesaria para obtener un objetivo particular es aumentada por aquella parte del producto que tiene un peso molecular o composición que queda fuera de la gama más útil. Así, es deseable emplear una técnica de polimerización que permita un control tal del peso molecular y de la composición del polímero que una parte mayor del polímero producido tenga las buenas cualidades buscadas. - - - - -

10.

15.

Los copolimeros que contienen amidas son conocidos como útiles aditivos para aceite, por la patente norteamericana de Bondi 2.800.452 (presentada en Julio de 1954) y por la patente norteamericana de Newey, 2.912.416

20.



12 SET 1972

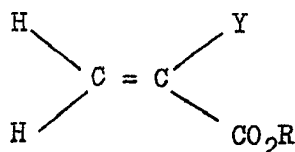
406876

- (también presentada en Julio de 1954). Sin embargo, la patente norteamericana 2.912.416 presenta copolímeros, que contienen amida, basados en componentes que no pueden producir los oligómeros preparados según esta invención y la
5. patente norteamericana 2.800.452 no indica el uso de componentes alquil-acrilato superiores, esenciales en los oligómeros preparados según esta invención; por el contrario, esta última patente pretende la exclusión de ésteres de cadena larga, los cuales según han descubierto los inventores de la presente, contribuyen significativamente a la
10. deseada solubilidad y/o capacidad de dispersión en aceite del oligómero preparado según esta invención. Esta técnica anterior desaconseja el uso de alquil-acrilatos superiores debido a que enseña que tales componentes son indeseablemente inestables hidrolíticamente. - - - - -
- 15.

Esta invención proporciona un procedimiento para preparar un oligómero que comprende unidades de los siguientes monómeros: - - - - -

- a) de 10 a 90 por ciento en peso (de los monómeros
20. totales) de uno o más 1-alquenos que tienen de 4 a 32 átomos de carbono; - - - - -

- b) de 1 a 45 por ciento en peso (de los monómeros totales) de uno o más compuestos de la fórmula general: - -



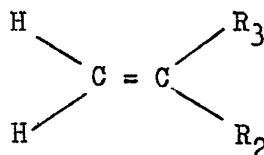
406876



1972

en la cual Y es hidrógeno o un grupo metilo y R es un grupo alquilo de cadena recta o ramificada que tiene de 8 a 34 átomos de carbono; y - - - - -

5. c) hasta 35 por ciento en peso (de los monómeros totales) de uno o más compuestos de la fórmula general: -



en la cual R<sub>2</sub> es (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>X, en la cual n es 0 ó un entero de 1 a 8 y X es COOR<sub>4</sub>, en que R<sub>4</sub> es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y R<sub>3</sub> es hidrógeno o un grupo metilo. - - - - -

10. Según la invención, dichos oligómeros se producen por medio de un procedimiento de oligomerización que comprende formar, bajo condiciones de oligomerización y en presencia de un iniciador de radical libre, una mezcla de (a), (b) y (c), controlándose de tal modo la adición de monómeros en la formación de la mezcla que la relación molar, en la mezcla de reacción, de los compuestos (b) y (c) respecto al alqueno-1 se mantiene entre 0,001 y 0,20 durante la adición, siendo mezclados opcionalmente uno o más de los componentes (a), (b) y (c) con uno o más monómeros que son cooligomerizables con el componente (a), (b) y/o
- 15.
20. (c) antes de que tenga lugar la adición. A una temperatura de reacción y a una concentración de catalizador dadas,



Ei. 1572

406876

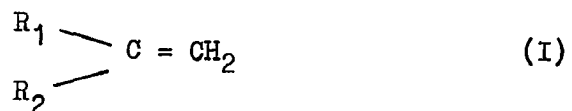
5. el peso molecular del oligómero producido estará directamente relacionado con la proporción o relación molar de derivado(s) del ácido acrílico respecto al alqueno-1. Las relaciones molares de 0,01 y 0,20 dan, de manera general, oligómeros que tienen un grado de polimerización de 4 a 35.

10. Muchos de los oligómeros obtenidos según la invención, cuando se añaden a aceites lubricantes, pueden presentar actividad como dispersantes y como detergentes de lodos, a bajas temperaturas. Dado que los oligómeros tienen peso molecular y composición relativamente uniformes, el efecto de una cantidad dada del oligómero como dispersante o detergente de lodos puede mejorarse mediante control apropiado del peso molecular y la composición. - - -

15. Una de las ventajas de la invención consiste en que puede controlarse el peso molecular del oligómero, para dar un producto que tenga un peso molecular que caiga dentro de una gama estrecha, por medio del ajuste del régimen de adición del derivado acrílico, a fin de mantener una relación molar específica de derivado acrílico respecto a alqueno-1, en la mezcla de reacción. - - - - -

20.

El primer componente de los oligómeros preparados según la invención es una o más olefinas de la fórmula general I: - - - - -



406876



1372

en donde  $R_1$  es alquilo y  $R_2$  es H o alquilo. - - - - -

5. Puede usarse cualquier olefina terminal polimerizable, que tenga de 4 a 32 átomos de carbono, o más, la cual se oligomerice con uno de los derivados de ácido acrílico. Pueden también usarse mezclas de tales alquenos. - -

10. Entre las finalidades del uso del alqueno-1 pueden hallarse la de conferir solubilidad en aceite al oligómero, así como la de controlar el peso molecular. Los ejemplos de tales olefinas oligomerizables deseables para la finalidad indicada incluyen: buteno-1, penteno-1, hexeno-1, hepteno-1, octeno-1, noneno-1, deceno-1, undeceno-1, dodeceno-1, trideceno-1, tetradeceno-1, pentadeceno-1, hexadeceno-1, heptadeceno-1, octadeceno-1, nonadeceno-1, eicoseno-1, henicoseno-1, docoseno-1, tricoseno-1, tetracoseno-1, pentacoseno-1, hexacoseno-1, heptacoseno-1, octacoseno-1, nonacoseno-1, triaconteno-1, hentriaconteno-1 y dotriaconteno-1. - - - - -

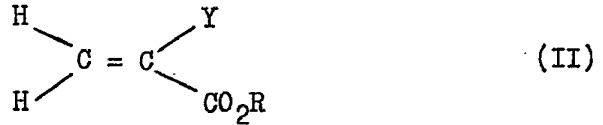
20. También son útiles los alquenos de cadena ramificada tales como vinilciclohexano, 3,3-dimetilbuteno-1, 3-metilbuteno-1 y diisobutilen-4-metilpenteno-1. - - - -

25. Igualmente útiles en esta invención son los alquenos-1 que tienen de 10 a 32 átomos de carbono, derivados de la polimerización de etileno, propileno o mezclas de los mismos, que a su vez pueden obtenerse comercialmente a partir de productos hidrocraquizados. - - - - -



406876

El segundo componente de los oligómeros preparados según la invención es uno o más ésteres acrílicos de la fórmula general II: -----



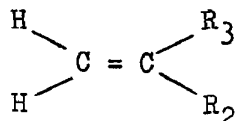
5. en donde Y es hidrógeno o metilo y R es un grupo alquílico de cadena recta o ramificada que tiene de 8 a 34 átomos de carbono. -----

10. Los ejemplos de tales compuestos incluyen: 2-etil hexil-acrilato, isodecil-acrilato, decil-acrilato, undecil-acrilato, dodecil-acrilato, tridecil-acrilato, tetradecil-acrilato, pentadecil-acrilato, dodecilpentadecil-acrilato, hexadecil-acrilato, heptadecil-acrilato, octadecil-acrilato, cetilestearil-acrilato, oleil-acrilato, nonadecil-acrilato, eicosil-acrilato, cetileicosil-acrilato, estearileicosil-acrilato, docosil-acrilato y eicosiltetratriacontil-  
15. -acrilato. -----

Los grupos alquilo hifenados designan ésteres alquílicos que se derivan de una mezcla comercial de alcoholes. -----

20. El otro componente de los oligómeros preparados según la invención es uno o más compuestos de la fórmula general III: -----

406876



(III)

en la cual  $R_2$  es  $(\text{CH}_2)_n\text{H}$ , en la cual  $n$  es 0 ó un entero con un valor de 1 a 8, y  $X$  es  $\text{COOR}_4$ , en la cual  $R_4$  es hidrógeno o un grupo alquilo con uno a cuatro átomos de carbono, y  $R_3$  es hidrógeno o metilo. - - - - -

5. Entre tales compuestos están el ácido acrílico, el ácido metacrílico y los derivados de los mismos, por ejemplo metil-acrilato, metil-metacrilato, etil-acrilato, propil-acrilato, n-butil-acrilato, ácido 4-pentenoico, metil-4-pentenoato, etil-4-pentenoato, ácido 5-hexonoico, ácido 10-undecenoico, metil-10-undecenoato y etil-10-undecenoato. - - - - -

15. Se observará que pueden hallarse presentes pequeñas cantidades de otros compuestos cooigomerizables, los cuales pueden utilizarse convenientemente para introducir, en el oligómero, grupos funcionales que pueden subsiguientemente transformarse en sitios de dispersión, por posreacción con aminas y poliaminas, ésteres, alcoholes y aminoalcoholes, o que pueden hacerse reaccionar con estos compuestos para formar otros derivados que son útiles como aditivos para aceites lubricantes. Entre las posreacciones que pueden ser especialmente útiles se hallan la reacción de un éster de un ácido acrílico con un alcohol para dar un nuevo éster acrílico por medio de transesterificación o
- 20.

406876



1972

con una amina para dar una amida acrílica por medio de ami  
nólisis, la reacción de un ácido acrílico con un alcohol  
para dar un éster acrílico y la reacción de un nitrilo al  
quílico con una etilendiamina para dar una imidazolina. -

5. Además, puede añadirse otro monómero cooligomeri  
zable con el derivado de ácido acrílico y el alqueno-1,  
antes del proceso de adición, ya sea al derivado acrílico  
o al alqueno-1, formando así un cooligomero del derivado  
acrílico, del alqueno-1 y de dicho otro monómero. Ambas  
10. variantes anteriores del proceso de polimerización de la  
invención son útiles para introducir valiosas modificacio-  
nes en los oligómeros preparados según la invención. - - -

- Son ejemplos de este grupo de compuestos metiltio  
alquil-acrilato (el grupo alquileo tiene de 1 a 9 átomos  
de carbono), etiltioalquil-acrilato (el grupo alquileo  
15. tiene de 1 a 8 átomos de carbono), alquiltioetil-acrilato  
(el grupo alquilo tiene de 1 a 8 átomos de carbono) y al-  
quilsulfinilalquil-acrilatos, en los cuales los grupos al  
quilo y alquileo, juntos, no contengan más de diez átomos  
de carbono, alquiltiopoliétoxietil-acrilatos que contengan  
20. de uno a cuatro grupos oxietileno, alquiltiopoli-propiloxi-  
propil-acrilatos que contengan de uno a tres grupos oxipro-  
pileno, alquilsulfinilpoliétoxietil-acrilatos que contengan  
de uno a cuatro grupos oxietileno, alquilsulfinilpoli-  
25. propiloxipropil-acrilatos que contengan de uno a tres gru-  
pos oxipropileno (en cada uno de los anteriores, el número  
total de átomos de carbono del grupo  $R_5$  no es de más de

406876



16 SEP 1972

diez) y similares. -----

- Otros ejemplos de tales derivados incluyen 4-cloro buteno-1, 4-pentenitrilo, 6-bromohexeno-1 y 4-pentenamidas, metacrilamida, acrilamida, N-metilacrilamida, N-etilacrilamida, N-butanolacrilamida, 2-(N-morfolino)etilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N,N-diethylacrilamida, N-t-butilacrilamida, N,N-di-n-butylacrilamida, N-(2-acriloxietil)morfolinona-2, N-(2-metacriloxietil)morfolinona-2, N-(2-metacriloxietil)-5-carbo-n-butoxipiperidinona-2, 2-(N,N-dimetilamino)etil-acrilato, 3-(N,N-dimetilamino)propil-acrilato, 2-(N-t-butylamino)etil-acrilato, 2-(N,N-dimetil-amino)etil-metacrilato y 3-(N,N-dimetilamino)propil-metacrilato. -----

Pueden usarse dos procesos en la producción de los oligómeros según el procedimiento de la invención. Un primer proceso comprende la adición continua de al menos un compuesto de ambas fórmulas I y II a por lo menos un compuesto de la fórmula III que es ya un monómero dispersante.

La adición se lleva a cabo a un régimen tal que la relación molar en la mezcla de reacción de los compuestos de fórmulas II y III respecto a los compuestos de la fórmula I se mantiene relativamente constante a cerca de 0,01 - 0,20 durante la adición. Se mezcla un iniciador de radical libre con el compuesto de la fórmula II, con el compuesto de la fórmula I o con ambos, antes de la adición. -----

En un segundo proceso para producir el oligómero

406876

12 S



- según la invención, un oligómero producido por la adición continua de por lo menos un compuesto de las fórmulas II y III a por lo menos un compuesto de la fórmula I, por un proceso similar al descrito anteriormente, se hace reaccionar posteriormente ("postrata") con un alcohol o una amina. Así, cuando un ácido acrílico o un éster acrílico se usa como monómero de partida o cuando se emplea una 1-olefina substituida que lleva un grupo ácido o éster, los grupos ácidos o los grupos ésteres del oligómero pueden hacerse posreaccionar con un alcohol o una amina que tenga la fórmula  $H_2N(CH_2CH_2NH)_mH$ , en la cual m es de 1 a 6, o pueden neutralizarse estos grupos o hidrolizarse con una base para formar una sal de un ácido acrílico. Las cantidades relativas de los reactivos pueden escogerse de modo que pueda convertirse, en el derivado deseado, cualquier porcentaje deseado de los grupos ácidos o ésteres. -
- 5.
- 10.
- 15.

- Entre los alcoholes y las aminas que pueden hacerse reaccionar posteriormente con los grupos ácidos o ésteres del oligómero pueden citarse N-hidroxietilmorfolinona-2, N-hidroxietilpirrolidona, N,N-dimetilaminoetilamina, 5-aminopentilimidazolina, dietilentriamina, aminoetiletilen-urea, 2-(2-aminoetil)aminoetanol, trietilentetramina, tetraetilenpentamina y N,N-dimetilaminopropilamina. - - - -
- 20.

- Además de estas útiles reacciones posteriores, los inventores han encontrado que la reacción de alcoholes y aminas multifuncionales con grupos ácidos carboxílicos en los oligómeros (para formar ésteres, amidas o sales de
- 25.

406876

12 S



amina) es el modo más efectivo de introducir en los oligó-  
 meros grupos polares con actividad detergente, dispersan-  
 te y/o antioxidante. Los grupos ácidos carboxílicos pueden  
 proporcionarse, por ejemplo, mediante el uso de ácido acrí-  
 lico, ácido 4-pentenóico o ácido 10-undecenóico, como monó-  
 5. meros. - - - - -

Tales alcoholes y aminas incluyen etilenglicol,  
 dietilenglicol, trietilenglicol, glicerol, sorbitol,  
 eritritol, trimetilenglicol, pentaeritritol, glucósidos  
 10. alquílicos con de 4 a 12 átomos de carbono, alquiltioalca-  
 noles y alquilsulfinilalcanoles, en los cuales los grupos  
 alquilo y alquileo tienen de uno a doce carbonos, 2,2'-tio-  
 dietanol, 2,2'-sulfinildietanol, dietanolamina, trietanol-  
 amina, N-metildietanolamina, diglicolamina, N-metilformami-  
 15. da, glucosilamina, N-(beta-hidroxietil)morfolina, N-(beta-  
 -hidroxietil)morfolinona, 2-(2-aminoetilamino)etanol,  
 N-(2-hidroxietil)piperacina, 1-(beta-hidroxietil)-2-pirro-  
 lidinona, 1-(hidroxietoxietil)-2-pirrolidinona, N,N-dime-  
 tilaminopropilamina, N-(2-aminoetil)etilenurea, N-(2-amino-  
 20. etil)piperacina, N-metiltaurato de calcio, etilendiamina,  
 dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina  
 y pentaetilenhexamina. - - - - -

También pueden hacerse reaccionar adicionalmente  
 los ácidos carboxílicos oligoméricos o sus ésteres metilo o  
 25. etilo que han sido hechos reaccionar posteriormente con die-  
 tilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pen-  
 taetilenhexamina, etc., con de uno a cinco equivalentes de

406876

12



5. formato de metilo o de etilo, acetato de metilo o etilo, óxido de etileno u óxido de propileno, pentasulfuro de fósforo, bisulfuro de carbono, ácido bórico, acril- o aceto nitrilo, dando las correspondientes formamidas, acetamidas, hidroxietil o hidroxipropilo, tiofosforamida, tiocarbamato, 2-cianoetilo o los derivados imidazolina. - - - - -

10. Puede usarse cualquier catalizador apropiado para la producción de los copolímeros según la invención. Entre los catalizadores preferidos están los catalizadores peróxido, tales como por ejemplo peróxido de benzoilo, peróxido de lauroflo, hidroperóxido de butilo terciario, hidroperóxido de cumeno, 2,2-bis(butilhidroperóxido terciario)-butano, di-(butil terciario)peróxido, perpelargonato butil terciario, perbenzoato butil terciario, peróxido de hidrógeno, y percarbonatos, ácido peracético y similares. La cantidad de catalizador que se añada variará según los monómeros empleados como materiales de partida, la temperatura de la reacción, el grado de polimerización deseado, etc. pero generalmente el catalizador estará presente en cerca de 0,01 a 10% en peso del material que se está polimerizando y preferiblemente estará presente en cerca de 0,1 a 1,0 por ciento en peso. - - - - -

15.

20.

25. La temperatura a la cual se opera la reacción de oligomerización puede variar también en una gama amplia y puede elegirse cualquier temperatura que no perjudique la oligomerización. Una escala preferida de temperaturas de reacción es desde cerca de 100°C a 200°C. Aunque la elec-

406876



5. ción de catalizador y temperatura de reacción puede usarse para ejercer algún control sobre el peso molecular de los oligómeros producidos de acuerdo con la invención, el factor más importante que determina el peso molecular del copolímero es la relación molar del derivado del ácido acrílico al alqueno-1, como se describió antes. - - - - -

10. En una realización preferida de la invención, la mezcla de alqueno-1 y los derivados del ácido acrílico contendrán una cadena alquilo de longitud promedia suficiente para impartir solubilidad en aceite al oligómero. Entre los monómeros que son particularmente útiles en hacer los oligómeros solubles en aceite, son aquellos que tienen cadenas alquílicas promedias de 8 átomos de carbono o más, tales como el tetradeceno-1, n-dodecil-acrilato y similares. - - - - -

20. Se prefiere también que el oligómero se prepare a partir de una mezcla monomérica que contiene de 40 a 85 por ciento en peso de alqueno-1. Otra realización preferida es que la mezcla de oligómeros producida tenga un peso molecular numérico medio del orden de 1.000 a 4.000. - - -

25. Cuando los productos oligoméricos preparados según la invención se añaden a los aceites lubricantes, muestran actividad como dispersantes de lodos a bajas temperaturas y como detergentes. Dado que los oligómeros producidos por el procedimiento de la invención tienen peso molecular y composición relativamente uniformes, el efecto de

406876



una cantidad dada del polímero como dispersante de lodos o detergente puede aumentarse mediante el control apropiado del peso molecular y la composición. - - - - -

- 5. Una de las ventajas de la invención es que el peso molecular del oligómero puede controlarse para dar un producto que tenga un peso molecular que cae dentro de una gama estrecha de distribución, por medio del ajuste del régimen o caudal de adición del derivado acrílico, a fin de mantener una relación molar especificada de derivado acrílico a alqueno-1, en la mezcla de reacción. - - - - -

Se describirán ahora, en los siguientes Ejemplos y solo a título de ilustración realizaciones preferidas de la invención. - - - - -

EJEMPLO I

- 15. Preparación del oligómero: HD/DPA/AA//58,3/21,1/20,6

- 20. En un matraz de 12 litros, de tres cuellos, de fondo redondo, dotado con un agitador C accionado por motor, termómetro, condensador de reflujo y un embudo de adición de 1.000 ml, graduado para goteo, se añaden 6.207 g (27,66 moles) de 1-hexadeceno (HD) de la Gulf Oil Corp. Se calienta el alqueno con agitación en atmósfera de nitrógeno a 132° y se añaden rápidamente 7,30 g (0,0319 moles) de perbenzoato de t-butilo al 85% en xileno. Se mezclan un total de 497,7 g (2,28 moles) de dodecilentadecil-acrilato

406876

12 S



(DPA), 694,0 g (9,63 moles) de ácido acrílico (AA) y 4,44 g (0,0194 moles) de perbenzoato t-butílico al 85%, y se cargan en el embudo de adición por goteo; se lleva a cabo una adición de acrilato/ácido acrílico a un régimen constante durante 6,38 horas. La temperatura del matraz se mantiene a 132-135° con agitación moderada durante 16 horas. La temperatura se eleva entonces a 192° y los monómeros sin reaccionar se destilan bajo presión gradualmente reducida a 1 mm Hg. Después de 45 minutos a 192°/1 mm Hg, el residuo se enfría a 130° y se pesa. Después de haberse extraído una muestra para análisis, se diluye el resto del oligómero hasta una disolución del 52,0% con aceite neutro 100, a fin de proporcionar al producto una fluidez aceptable. - - - - -

15. En una preparación típica, la cantidad de oligómero producido fué de 3.001,5 g (un 40,0% de rendimiento): se encontró que tenía la composición HD/DPA/AA//58,3/21,1/20,6 y un peso molecular numérico medio de  $3.200 \pm 10$ . - -

EJEMPLO IIA

20. Preparación del oligómero: TD/DPA/AA//49,7/27,8/22,5

25. Se carga un matraz de 12 litros de capacidad, de 3 cuellos y fondo redondo, con 5.265 g (26,8 moles) de tetradeceno comercial (92-93% de 1-tetradeceno), y se dota luego con un agitador Trubore C accionado por motor, un adaptador de palmatoria para sostener un termómetro, un em

406876



- budo de adición por goteo de 1 litro, graduado, y un condensador de reflujo. Se calentó el alqueno con agitación, en una atmósfera de nitrógeno a 132°. Se añadió directamente un total de 6,20 g de perbenzoato de t-butilo y, cinco minutos después, se inició la adición continua de una disolución de 1.310 g (5,00 moles) de dodecilpentadecil-acrilato, 1.035 g (14,36 moles de ácido acrílico y 8,28 g de t-butil-perbenzoato, a través del embudo de adición por goteo. Man-
5. teniéndose la temperatura de reacción a 132-133°, la adición de la disolución de acrilato, se completa en 4,75 horas; la mezcla producida se mantiene a 132° (con agitación) durante 16 horas. La temperatura se eleva entonces a 192° y se destilan los monómeros sin reaccionar bajo presión reducida gradualmente a 1 mm Hg. Después de 45 minutos a
10. 192°/1 mm Hg, el residuo se enfría a 135° y se pesa. Después de haberse extraído una muestra para análisis, se diluye el resto al 55% con aceite neutro 100, para dar un producto con fluidez aceptable a temperatura ambiente. - - - -
- 15.

En una preparación típica, el peso de oligómero producido fue de 4.458 g (rendimiento del 58,6%); se halló que tenía la composición TD/DPA/AA//49,7/27,8/22,5 y un peso molecular numérico medio de  $4,240 \pm 10$ , y se diluyó a una disolución al 52,0% con aceite neutro 100. - - - - -

20.

EJEMPLO IIB

25. Esterificación de TD/DPA/AA//49,7/27,8/22,5; ( $\bar{M}_n = 4.240 \pm 10$ ) con 2,2'-sulfinildietanol
-



406876

A un matraz de 2 litros de capacidad, 3 cuellos, fondo redondo, dotado con un agitador C accionado por motor, termómetro y trampa de vapor Dean-Stark conectada a un condensador Allihn, se le añaden 477,3 g (0,8207 equiv., basados en AA) de una disolución al 52,0% del oligómero TD/DPA/AA del Ejemplo IIA en aceite neutro 100, 138,2 g (1.000 moles) de 2,2'-sulfinildietanol y 400 ml de xileno. Se calienta la mezcla bajo reflujo suave (152-153°) con agitación moderada durante 6 horas, eliminándose el agua a medida que se forma. - - - - -

5.

10.

La mezcla producida se enfría a 105° y se diluye con 272,2 g de aceite neutro 100. Se separa el xileno por destilación con separación ("strip"), a 150°/2 mm Hg. El producto y el 2,2'-sulfinildietanol sin reaccionar se dividen en hexano y en disolución acuosa al 16% de sulfato de magnesio. Se elimina el agua de la disolución del producto por destilación azeotrópica y se elimina el hexano por destilación con separación a 135°/2 mm Hg. El análisis de un producto típico indica que el grado de esterificación fué de 37%. - - - - -

15.

20.

Un producto de reacción del éster anterior y de 2,2'-sulfinildietanol, en el cual se había logrado un 43% de esterificación, alcanzó un régimen de lodos de 37,2 (50,0 = limpio) y un régimen de barnices de 33,6 (50,0 = limpio) en el ensayo de secuencias V-B MS después de 192 horas. - - - - -

25.

406876



1972

EJEMPLO III

Preparación de HD/DPA/AA//59,8/21,0/16,2

5. A un matraz de 12 litros de capacidad, de 3 cuellos, de fondo redondo, dotado con un agitador C accionado por motor, termómetro, condensador de reflujo y dos embudos de adición graduados, de goteo, se le añadieron 3.250,0 g (14,48 moles) de 1-hexadeceno. Se calentó el alqueno con agitación en una atmósfera de nitrógeno a 164° y se añadió rápidamente una mezcla de 14,9 g (0,057 moles) de dodecilpentadecil-acrilato, 9,1 g (0,13 moles) de ácido acrílico y 4,5 g (0,022 moles) de dodecil-mercaptano. En uno de los embudos de adición se cargó una mezcla de 445,0 g (1,70 moles) de dodecilpentadecil-acrilato y 286,0 g (3,97 moles) de ácido acrílico, y al otro embudo de adición se le añadió una mezcla de 400,0 g (1,78 moles) de 1-hexadeceno y 7,6 g (0,033 moles) de perbenzoato de t-butilo al 85% en xileno. Los contenidos de cada embudo de adición se añadieron simultáneamente a un régimen constante durante 7,54 horas, manteniéndose la temperatura del recipiente a 160-164°. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.

25. Al completarse la adición del acrilato/ácido acrílico y de la disolución del iniciador, se dejó enfriar la mezcla de reacción con agitación, a 132° durante la noche (16 horas). La temperatura se elevó entonces a 192° y los monómeros sin reaccionar se destilaron bajo presión gradualmente reducida a 1 mm Hg. Después de 45 minutos a 192°/1 mm

406876

12



Hg, el residuo se enfrió a 135° y se diluyó hasta una disolución de 54,9%, con aceite neutro 100. - - - - -

5. En una preparación típica, el peso del oligómero producido fué de 1.728,3 g (rendimiento del 39,2%). Se encontró que tenía la composición HD/DPA/AA//59,8/24,0/16,2 y un peso molecular numérico promedio de 2.030 ± 20. - - -

EJEMPLO IV

Síntesis del oligómero: HD/DPA/MU//22,5/58,2/19,3

10. En un matraz de 12 litros de capacidad, de 3 cuellos, fondo redondo, con un agitador C accionado por motor, termómetro, condensador de reflujo y un embudo de adición de 1 litro graduado para goteo, se cargaron 2.074,2 g (9,242 moles) de 1-hexadeceno y 2,319,9 g (6,656 moles) de metil-10-undecenoato (MU). La mezcla de alqueno se calentó con agitación a 132° en una atmósfera de nitrógeno, y se añadieron 5,0 g (0,022 moles) de perbenzoato de t-butilo al 85% en xileno. Se cargaron un total de 1,972,0 g (7,527 moles) de dodecilpentadecil-acrilato, y 7,0 g (0,031 moles) de perbenzoato t-butilo al 85%. en el embudo de adición por goteo; se llevó a cabo la adición del acrilato a un régimen constante durante 6,13 horas manteniéndose la temperatura del recipiente a 132-135°. - - - - -

Al completarse la adición del acrilato, se continuó el calentamiento a 132-134° con agitación moderada du-



406876

5. rante 16 horas. La temperatura del recipiente se elevó luego a 193° y los monómeros sin reaccionar se destilaron bajo presión gradualmente reducida a 1 mm Hg. Después de 45 minutos a 193°/2 mm Hg, se enfrió el residuo a temperatura ambiente en una atmósfera de nitrógeno. - - - - -

En una preparación típica, el peso del producto fué de 3.121,9 g (rendimiento del 58,2%). Se halló que el oligómero tenía la composición HD/DPA/MU//22,5/58,2/19,3 con un peso molecular numérico promedio de 3.020 ± 15. - -

10.

EJEMPLO V

Síntesis del oligómero: HD/DPA/MP//27,9/62,0/10,1

15. En un matraz de 12 litros de capacidad, 3 cuellos, fondo redondo, dotado con un agitador Trubore C accionado por motor, termómetro, condensador de reflujo y un embudo de adición por goteo graduado, de 1 litro de capacidad, se cargaron 2.468,8 g (11,0 moles) de 1-hexadeceno y 1.009,3 g (8,842 moles) de metil-4-pentionato (MP). La mezcla de alquenos se calentó con agitación a 132° en una atmósfera de nitrógeno, y se añadieron 5,11 g (0,0224 moles) de perbenzoato de t-butilo al 85% en xileno. Se carga un total de 2.206,0 g (8,420 moles) de dodecilpentadecil-acrilato y 7,79 g (0,0341 moles) de perbenzoato de t-butilo al 85% al embudo de adición por goteo; se lleva a cabo la adición del acrilato a un régimen constante durante 8,25 horas, 20. manteniéndose la temperatura de el recipiente a 132-134°. 25.



1972

406876

Al completarse la adición del acrilato, se continua el calentamiento a 132-134° con agitación moderada durante 15 horas. La temperatura del recipiente se eleva entonces a 192° y los monómeros sin reaccionar se destilan bajo presión gradualmente reducida a 1 mm Hg. Después de 45 minutos a 192°/1 mm Hg, el residuo se enfría a temperatura ambiente, en una atmósfera de nitrógeno. - - - - -

En una preparación típica, el peso del producto fué de 3.556,7 g (rendimiento del 62,6%). Se encontró que el oligómero tiene la composición HD/DPA/MIP//27,9/62,0/10,1 con un peso molecular numérico promedio de  $2.875 \pm 75$ . - -

EJEMPLO VI

Reacción del oligómero del Ejemplo V con la dietilentriamina

A un matraz de 2 litros de capacidad, 3 cuellos, fondo redondo, dotado con un agitador Trubore C accionado por motor, termómetro y cabezal de destilación de reflujo, se le añadieron 400,0 g (0,347 equiv., basados en el MIP), del oligómero del Ejemplo V, y 62,0 g (0,601 moles) de dietilentriamina de grado técnico. La mezcla de reacción se calentó con agitación moderada a 150-155° durante 6 horas, en una atmósfera de nitrógeno, y se eliminó el metanol a medida que se formaba. La mezcla del producto se diluyó con 400,0 g de aceite neutro 100, y la amina sin reaccionar se destiló por separación a 155° con la presión reducida gradualmente a 3 mm Hg. - - - - -



406876

5. El producto se enfría a temperatura ambiente en una atmósfera de nitrógeno. En una preparación típica se recuperó un total de 802 g del producto que contenía 1,52% de nitrógeno. Los datos analíticos indican que se amidaron el 73,9% de los grupos carbometoxi del MP. - - - - -

10. Este material logra un régimen de lodos del 35,0 (50,0 = limpio) y un régimen de barnices de 37,8 (50,0 = limpio) en el ensayo de secuencias V-B MS (véase ASTM, Special Technical Publication No. 315-D), después de 192 horas. Bajo condiciones similares de ensayo OLOA 1200 (una succinimida basada en polibutano), un producto comercial comercializado por Socal, Oronite Division, logró un régimen de lodos del 35,1 y un régimen de barnices de 31,2. -

EJEMPLO VII

15. Síntesis del oligómero: HD/DPA/MA//52,1/39,7/8,2

20. A un matraz de 2 litros, de tres cuellos, fondo redondo, dotado con un agitador Trubore C accionado por motor, termómetro, condensador de reflujo, embudo de adición graduado de goteo de 125 ml de capacidad, y un embudo de adición graduada de goteo de 250 ml de capacidad, se le añadieron 589,6 g (2,627 moles) de 1-hexadeceno. Se calentó el alqueno en una atmósfera de nitrógeno a 185° con agitación moderada. Se añadió rápidamente un total de 1,615 g (0,0106 moles) de hidroperóxido de cumeno en 6,01 g (0,022 moles) de 1-hexadeceno. Diecisiete minutos más tarde se iniciaron

25.

406876



5. Las adiciones simultáneas pero separadas de una disolución de 245,0 g (0,935 moles) de dodecilpentadecil-acrilato y 65,3 g (0,763 moles) de metil-acrilato (MA), y una disolución de 1,256 g (0,00825 moles) de hidroperóxido de cumeno en 25,0 g (0,111 moles) de 1-hexadeceno. - - - - -

10. Las adiciones continuas de los monómeros y del iniciador se llevaron a cabo a un régimen constante, de modo que después de 7,06 horas, se completó la adición de los monómeros de acrilato, en tanto que la del iniciador se completó en un 97%. El iniciador restante se añadió rápidamente y la mezcla de reacción se dejó enfriar a 132° durante un lapso de tiempo de 16 horas, con agitación moderada. La mezcla del producto se calentó a 190° durante 1,5 horas con agitación moderada en una atmósfera de nitrógeno, y luego se eliminaron los monómeros sin reaccionar mediante destilación por separación a 190°, con presión gradualmente reducida a 3,5 mm Hg. Se enfrió entonces el residuo a 60° en una atmósfera de nitrógeno y se clarificó por filtración. - - - - -

20. En una preparación típica, el peso del producto fué de 608,8 g (rendimiento del 65,4%); se encontró que el oligómero tenía la composición HD/DPA/MA//52,1/39,7/8,2, con un peso molecular numérico promedio de  $1.625 \pm 10$ . - -

EJEMPLO VIII

25. Reacción del oligómero: HD/DPA/MA//51,8/38,1/10,1 con la trietilentetramina

406876



5. A un matraz de 3 litros de capacidad, 3 cuellos, fondo redondo, dotado con un agitador Trubore C accionado por motor, termómetro y cabezal de destilación por reflujo, se le añadieron 350,0 g (0,4102 equiv., basados sobre el MA) del oligómero y 73,2 g (0,501 moles) de trietilentetramina. Se calentó la mezcla de 140° con agitación moderada en una atmósfera de nitrógeno durante 8 horas. Se enfrió entonces a 120° y se diluyó con 350,0 g de aceite neutro 100, 300 ml de tolueno y 300 ml de alcohol isobutílico.
10. Se añadió un total de 100,0 g (0,350 equiv., de H<sup>+</sup>) de cuentas de resina Amberlyst 15 y la mezcla se agitó lentamente durante la noche a temperatura ambiente. La mezcla se agitó entonces en una atmósfera de nitrógeno a 85° durante una hora, y se enfrió y filtró. Se eliminaron los disolventes y las trazas de trietilentetramina no secuestradas, por destilación con separación a 125°, con presión gradualmente reducida a 1,5 mm Hg. Se enfrió el producto en una atmósfera de nitrógeno. - - - - -
- 15.

20. En una preparación típica, el producto, que tenía un número de base de 47,4 y que contenía 1,68% de nitrógeno, se amidató al 48,7% de los grupos carbometoxi del MA, y 3,6% de los grupos carboalcoxi del DPA. Este material logró un régimen de lodos del 36,2 (50,0 = limpio), y un régimen de barnices de 32,1 (50,0 = limpio) en el ensayo de secuencias V-B MS, después de 192 horas. Bajo condiciones similares de ensayo, el producto comercial OLOA-1.200 (una succinimida de base polibuteno), comercializada por Socal,
- 25.

406876

12 SET.



Oronite Division, logró un régimen de lodos de 35,1 y un régimen de barnices de 31,2. - - - - -

EJEMPLO IX

5. Reacción del etil-formato con el oligómero HD/DPA/MA//50,3/39,8/9,9, previamente condensado con la trietilentetramina

10. A un matraz de 2 litros de capacidad, de 3 cuellos, fondo redondo, provisto con un agitador Trubore C accionado por motor, termómetro, cabezal de destilación a reflujo y embudo de adición por goteo de 125 ml de capacidad, se le añaden 771,7 g (0,486 equiv., de amina primaria) del oligómero amidatado. Este material es el producto de condensación del oligómero (HD/DPA/MA//50,3/39,8/9,9;  $\bar{M}_n = 1.745 \pm 15$ ), y la trietilentetramina, en la cual el 45,4% de los grupos carbometoxi del MA y el 19,6% de los grupos carboalcoxi del DPA han sido amidatados. El oligómero se calienta con agitación moderada a 88° en una atmósfera de nitrógeno y se añaden gota a gota 42,4 g (0,572 moles) de etil-formato durante un intervalo de tiempo de 10 minutos. Se continúa el calentamiento a 88° durante 2 horas. La materia volátil se separa a 90° con la presión gradualmente reducida a 1 mm Hg. El producto se enfría entonces a una atmósfera de nitrógeno. En una preparación típica, se formulan un total de 0,432 equiv. de amina. - - - - -

15.

20.

25. Un aceite formulado que contiene 1,20% de este producto como dispersante de lodos, mostró 11% de llenado de

406876



las ranuras superiores después de 240 horas en el ensayo Caterpillar 1-H. El mismo aceite sin dispersante mostró un 36% de llenado de las ranuras superiores, después de 240 horas. - - - - -

5.

EJEMPLO X

Síntesis del oligómero: HD/CEA/MA//48,7/41,7/9,6

A un matraz de 3 litros de capacidad, de 3 cuellos, de fondo redondo, provisto con un agitador Trubore C accionado por motor, termómetro, condensador de reflujo, embudo de adición por goteo, graduado, de 125 ml de capacidad y un embudo de adición por goteo, graduado, de 1 litro de capacidad, se le añaden 901,3 g (4,016 moles) de 1-hexadeceno, se calienta el alqueno en una atmósfera de nitrógeno a 185° con agitación moderada. Se añade rápidamente un total de 0,90 g (0,0059 moles) de hidroperóxido de cumeno en 10,0 g de tridecano. Diez minutos más tarde, se inicia la adición simultánea, pero separada, de una disolución de 280,0 g (0,8578 moles) de cetileicosil-acrilato (CEA) y 77,4 g (0,899 moles) de metil-acrilato y 2,5 gramos de hidroperóxido de cumeno en 50,0 g de tridecano. Las adiciones continuas de monómeros e iniciador prosiguen a un régimen constante y se completan después de 6,93 horas. - - - - -

Se deja enfriar la mezcla de reacción a 132° durante 17 horas, con agitación moderada. La mezcla del producto se calienta entonces a 192° y los monómeros sin reac

406876



cionar se eliminan por destilación con separación a 193° con la presión gradualmente reducida a 3 mm de Hg. Se enfría el residuo a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno y se clarifica por filtración. - - - - -

5.. En una preparación típica, el peso del producto fué de 662,9 g (rendimiento del 52,7%); se encontró que el oligómero tiene la composición HD/CEA/MA//48,7/41,7/9,6, con un peso molecular numérico promedio de  $1,425 \pm 25$ . - -

EJEMPLO XI

10. Síntesis del oligómero: OD/DPA/MA//65,0/14,3/20,7

A un matraz de 5 litros de capacidad, de 3 cuellos, fondo redondo, dotado con agitador Trubore C accionado por motor, termómetro, condensador de reflujo, embudo de adición por goteo, graduado, de 125 ml y un embudo de adición por goteo, graduado, de 1 litro, se añaden 2.424,9 g (9,604 moles) de 1-octadeceno. Se calienta el alqueno a 185° con agitación moderada en atmósfera de nitrógeno. Se añade rápidamente un total de 0,8169 g (0,00536 moles) de hidropéroxido de cumeno en 25,0 g (0,099 moles) de 1-octadeceno.

15. Diecisiete minutos más tarde se inician las adiciones simultáneas pero separadas de disoluciones de 262,0 g (1,00 moles) de dodecilpentadecil-acrilato y de 416,6 g (4,737 moles) de metil-acrilato y de una disolución de 4,5322 g (0,02978 moles) de hidropéroxido de cumeno en 75,0 g

20. (0,297 moles) de 1-octadeceno. - - - - -

25.

406876

12



- La adición continua de monómeros e iniciador pro-  
sigue a un régimen constante y después de 7 horas se com-  
pleta la adición de los monómeros de acrilato en tanto que  
el iniciador se completa en un 93,3%. El iniciador restan-  
te se añade rápidamente y se calienta a 185° durante 1 ho-  
ra. Se deja enfriar la mezcla de reacción durante la no-  
che (16 horas) a 130° con agitación moderada. Los monóme-  
ros sin reaccionar se eliminan por destilación con separa-  
ción a 210° con la presión gradualmente reducida a 1 mm Hg.  
Se enfría el residuo a temperatura ambiente en una atmósfe-  
ra de nitrógeno y se clarifica por filtración. - - - -
- 5.
- 10.

- En una preparación típica, el peso del producto  
fué de 1.835 g (rendimiento de 57,3%); se halló que el oli-  
gómero tiene la composición OD/DPA/MA//65,0/14,3/20,7 con  
un peso molecular numérico promedio de  $1.660 \pm 40$ . - - - -
- 15.

EJEMPLO XII

Reacción del oligómero del Ejemplo XI con trietilentetramina

- A un matraz de 3 litros de capacidad, 4 cuellos,  
fondo redondo, dotado con un agitador Trubore C accionado  
por motor, termómetro y cabezal de destilación a reflujo,  
se le añadieron 1.660 g (3,90 equiv., basado sobre el MA)  
de oligómero y 153,5 g (1,05 moles) de trietilentetramina.  
Se calentó la mezcla a 130° con agitación moderada en una  
atmósfera de nitrógeno durante 8 horas, destilándose el me-  
tanol a medida que se formaba. La amina sin reaccionar y
- 20.
- 25.



406876

5. otros materiales volátiles se remueven por destilación con separación al vacío, a 155<sup>o</sup>/1 mm Hg, con purgado intermitente con nitrógeno. Se enfrió el producto en una atmósfera de nitrógeno. En una preparación típica, se recuperó un total de 1.738 g del producto, con un número base de 67,8 y un contenido de nitrógeno del 2,86%. Los datos analíticos indican que se amidató el 20,7% de los grupos carbome toxí del MA y el 7,7% de los grupos carboalcoxi del DPA. -

10. Una formulación de aceite que contiene 1,20% del producto como dispersante de lodos, mostró 3% de llenado de las ranuras superiores, después de 409 horas en el ensayo Caterpillar 1-H. El mismo aceite sin dispersante mostró un 36% de llenado de las ranuras superiores después de solo 240 horas. - - - - -

15. EJEMPLO XIII

Reacción del óxido de etileno con el oligómero OD/DPA/MA//  
65,1/13,9/21,0, previamente condensado con trietilentetramina

20. A un matraz de 2 litros de capacidad, de 4 cuellos, fondo redondo, dotado con un agitador Trubore C accionado por motor, termómetro, entrada de gas y condensador de reflujo (tipo Dewar) enfriado con acetona-hielo seco, se le añadieron 787,6 g (0,365 equiv. de amina primaria) del oligómero amidatado del título, 200 ml de isobutil-alcohol, 100 ml de alcohol isopropílico y 5,0 ml de agua. Este oligó

25. mero es el producto de condensación del oligómero OD/DPA/MA//

406876<sub>2</sub>



65,1/13,9/21,0 ( $\bar{M}_n = 1.610 \pm 15$ ) y la trietilentetramina, en la cual el 21% de tanto los grupos carbometoxi del MA como los grupos carbalcoxi del DPA han sido amidatados). La mezcla se calienta con agitación vigorosa a 70°, mientras se destilan 18,0 g (0,406 moles) de óxido de etileno en el matraz, durante un período de 45 minutos. - - - - -

5.

Después de mantener la mezcla de productos a 70° durante 15 minutos, se destilan los disolventes a 100° con presión gradualmente reducida a 1 mm Hg. Se observa la reacción cuantitativa del óxido de etileno. - - - - -

10.

Una formulación de aceite, que contiene 1,20% del producto como dispersante de lodos, mostró el 6% de llenado de las ranuras superiores, después de 240 horas en el ensayo Caterpillar 1-H. El mismo aceite sin dispersante mostró el 36% de llenado de las ranuras superiores, después de 240 horas. - - - - -

15.

EJEMPLO XIV

Reacción del oligómero OD/DPA/MA//64,9/14,1/21,0 con dietilentriammina

20. En un matraz de 2 litros de capacidad y 4 cuellos, de fondo redondo, provisto con agitador Turbore C accionado por motor, termómetro, tapón y cabeza de destilación a reflujo, se cargaron 875,0 g (2,13 equiv. basados sobre el MA) del oligómero del título y 71,4 g (0,691 moles) de



406876

diethylentriamina. Los componentes se calentaron con agitación moderada durante 8 horas a 140-142° en una atmósfera de nitrógeno, destilando el metanol a medida que se formaba. Después de terminar el tiempo de reacción, la amina sin reaccionar y otros materiales volátiles se eliminan por destilación con separación al vacío, a 140°C/1,5 mm Hg de presión, con purgado intermitente con nitrógeno. El producto se refrigera en una atmósfera de nitrógeno. Se recupera un total de 898,7 g del producto, con un número base de 53,3 y un contenido de nitrógeno de 2,51%. - - -

5.

10.

En una preparación típica los datos analíticos indicaron que el 23,9% de los grupos carbometoxi del MA y el 6,6% de los grupos carboalcoxi del DPA se habían ami datado. - - - - -

15.

Una formulación de aceite que contenía 1,20% del producto como dispersante de lodos, mostró el 20% de llenado de las ranuras superiores, después de 480 horas en el ensayo Caterpillar 1-H. El mismo aceite sin dispersante mostró 36% de llenado de las ranuras superiores después de sólo 240 horas. - - - - -

20.

EJEMPLO XV

Cooligomerización de tetradeceno-1, lauril-acrilato y ácido 4-penténico

En un matraz tarado, de 3.000 ml, 3 cuellos, fon

406876



do redondo, provisto de un agitador accionado por motor de aire, termómetro, tubo de entrada de nitrógeno, condensador de reflujo y embudo de adición graduada igualizada de presión, de 500 ml, se pesan 520 g de tetradeceno-1 y 80 g de ácido 4-pentoico. - - - - -

5. Simultáneamente se inicia el calentamiento y la purga del matraz con nitrógeno; después de 10 minutos, cuando se alcanza una temperatura de 100°C, se añade al matraz 1,0 ml de perbenzoato de butil terciario (TBPB).
10. Cuando se alcanza una temperatura de 130°C, después de otros 10 minutos, se inicia una adición lenta de una disolución de 2,0 ml de TBPB en 400 g de lauril-acrilato a un régimen o caudal tal que la adición acaba en 3 horas. La mezcla de reacción se agita a 130°C bajo nitrógeno durante otras 20 horas. El peso total obtenido es de 1.000,5 g, 952,5 g de los cuales se separan bajo presión reducida para dar 360,0 g de destilado y 592,5 g de oligómero que corresponde a un rendimiento de 62,2% en peso. El análisis de la muestra no separada por cromatografía en fase vapor
15. (VPC) indica la siguiente composición del oligómero: lauril-acrilato:tetradeceno-1:ácido pentenónico = 64,2:30,2:5,6 en peso; la titulación de acidez por medio de una disolución normal de KOH en isopropanol da un nivel de 4,8% de ácido pentenónico en la muestra de separación. Dado que este número no se basa en diferencias entre las concentraciones de partida y residual, como sucede con los resultados de VPC, puede suponerse más exacto. La composición del oli
- 20.
- 25.

406876



gómero es, por ello, lauril-acrilato:tetradeceno-1:ácido pentenónico = 64,7:30,5:4,8 en peso. - - - - -

EJEMPLO XVI

5. Reacción de 2-(5-aminopentil)imidazolino con un coo  
ligómero de tetradeceno-1, lauril-acrilato y metil-4-pentenoato

10. En un matraz tarado de 500 ml, de tres cuellos, fondo redondo, equipado con un agitador de aire accionado por motor, termómetro, tubo de admisión de nitrógeno y un receptor para ensayo de humedad del tipo Barrett provisto con un condensador de reflujo, se colocaron 250 g de un oligómero de la composición lauril-acrilato:tetradeceno: metil-pentenoato = 66,9:17,4:15,7 en peso, que se había preparado por la misma técnica que se describió en el Ejemplo XV y separado bajo presión reducida para eliminar el monómero sin reaccionar. Se añade al matraz suficiente 2-

15. -(5-aminopentil)imidazolina para igualar la mitad de la concentración en moles del metil-pentenoato presente (26,8 g). El contenido del matraz se calienta a 120-125°C y se mantiene a esta temperatura bajo nitrógeno con agitación, durante cerca de 20 horas. Después de que la mezcla de

20. reacción se ha enfriado ligeramente, se vierte en un exceso de 4 a 8 veces de metanol de grado reactivo, frío, bajo agitación completa. Después de unos pocos minutos, se detiene la agitación y, después de la separación de fases,

25. se elimina la capa de metanol usando un tubo delgado de vidrio unido a un matraz de succión el que a su vez está co-

406876



- nectado a una bomba de aspiración operada con agua. Al material oligomérico hinchado con metanol se añade un exceso de metanol frío de grado reactivo y se repite el mismo ciclo de lavado. Después de un total de 4 ciclos de lavado con metanol, el material oligomérico se transfiere a un evaporador del tipo rotatorio de alto vacío y se separa bajo presión reducida para eliminar todas las trazas de metanol. Una determinación Kjeldahl de nitrógeno dió 1,72% de nitrógeno para el producto final que es igual al 6,35% en peso de la imidazolina y por ello indica que el rendimiento de la reacción era de cerca de 66%. Las bandas de estiramiento C=O, que aparecen en el rastreo infrarrojo del producto final tomado como una película sobre una placa de cloruro de sodio, son consistentes con la formación de amida. - - - - -
- 5.
  - 10.
  - 15.

EJEMPLO XVII

Esterificación de un oligómero de tetradeceno-1, lauril-acrilato y ácido 4-pentenóico con N-(beta-hidroxietil)-morfolina-2

- 20. En un matraz tarado de 500 ml de capacidad, tres cuellos, fondo redondo, equipado con un agitador de aire accionado por motor, termómetro y receptor para ensayo de humedad tipo Barrett, dotado con un condensador de reflujo, se colocan 250 g del oligómero preparado en el Ejemplo XV que se ha tratado por separación, y cuya composición es:
- 25. lauril-acrilato:tetradeceno-1:ácido pentenóico = 64,7:30,5:

406876



- 4,8 en peso. Se añade también al matraz 1,2 veces el equivalente molar del ácido pentenónico presente de N-(beta-hidroxi-etil)-morfolinona-2 (20,9 g), y 54 g de xileno a fin de facilitar la eliminación del agua producida. Usando
5. una manta de calefacción controlada mediante un transformador variable, se calienta el contenido del matraz a 200°C y se mantiene a esta temperatura durante cerca de 20-22 horas con agitación; aproximadamente 2 ml de agua se codestilaron durante este tiempo. La mezcla de reacción se separa
10. bajo presión reducida y se filtra a través de un embudo de filtración a presión. La determinación Kjeldahl del nitrógeno en el material oligomérico final dió un valor de 0,61% que corresponde a 0,436 miliequivalentes por gramo; dado que la concentración del ácido es de 0,48 miliequivalentes por gramo,
15. el rendimiento de la reacción llega a la cantidad de  $0,436/0,48 \times 100 = 91\%$ . - - - - -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

20.

1.- Procedimiento para preparar oligómeros, caracterizado porque comprende formar, bajo condiciones de oligomerización y en presencia de un iniciador de radical libre, una mezcla de: - - - - -

25.

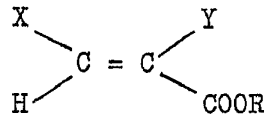
(a) uno o más 1-alquenos que tienen de 4 a 32 átomos de



406876<sup>12</sup> S

carbono; -----

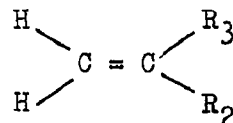
(b) uno o más compuestos de la fórmula general: -----



en la cual Y es hidrógeno o un grupo metilo y R es un grupo alquilo de cadena recta o ramificada que tiene de 8 a

5. 34 átomos de carbono, y -----

(c) uno o más compuestos de la fórmula general: -----



en la cual R<sub>2</sub> es (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>X, en la cual n es 0 ó un entero de 1 a 8 y X es COOR<sub>4</sub>, en que R<sub>4</sub> es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y R<sub>3</sub> es hidrógeno o un grupo metilo,

10. -----

controlándose de tal modo la adición de monómeros en la formación de la mezcla que la relación molar, en la mezcla de reacción, de los monómeros (b) y (c) respecto al 1-alqueno se mantiene entre 0,001 y 0,20 durante la adición.-

15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque uno o más de los componentes (a), (b) y

406876



(c) se mezclan con uno o más monómeros cooligomerizables, antes de la adición. - - - - -

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la proporción molar se mantiene entre 0,01 y 0,20. - - - - -

10. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se actúa de forma que los oligómeros comprendan unidades de: 10 a 90 por ciento en peso (de los monómeros totales) de monómero(s) (a), 1 a 45 por ciento en peso (de los monómeros totales) de compuesto(s) (b) y hasta 35 por ciento en peso (de los monómeros totales) de compuesto(s) (c). - - - - -

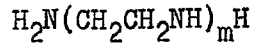
15. 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se actúa de forma que los oligómeros comprendan un peso porcentual (de los monómeros totales) de monómero(s) (a) de 40-85. - - - - -

20. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se actúa de forma que se obtenga una mezcla de oligómeros que tienen un peso molecular medio numérico de 1.000 a 4.000. - - - - -

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque incluye además la etapa de postratar los oligómeros formados con una o más aminos de la fórmula: - - - - -



406876



en la cual m es de 1 a 6. -----

5. 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-  
dicaciones anteriores, caracterizado porque incluye ade-  
más la etapa de hacer reaccionar los oligómeros obtenidos  
con un miembro del grupo formado por ésteres, epóxidos,  
disulfuro de carbono, pentasulfuro de fósforo, ácido bóri-  
co, acrilonitrilo y acetonitrilo. -----

9.- "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR OLIGOMEROS". -

10. Todo ello conforme se describe y reivindica en la  
presente memoria que consta de treinta y nueve hojas folia-  
das y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 12 SET. 1972

P. A. M. CURELL SUÑOL

mcm.