



424723

PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: R 2102.

F.C. 7-1-76

INVENTOR: C. J. O. M.
E. C.

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para preparar aditivos que permiten la mejora del índice de viscosidad y la estabilidad al cizallamiento de los aceites lubricantes.

=====

Solicitante:

RHONE-PROGIL, entidad francesa, residente en 25, Quai Paul Doumer, 92408 - COURBEVOIE, Francia.

=====

El presente invento tiene por objeto un procedimiento de preparación de aditivos que permiten la mejora del índice de viscosidad y de la estabilidad al cizallamiento de los aceites lubricantes.

5

Conocida es la forma de mejorar el índice de



viscosidad y la estabilidad al cizallamiento de los aceites lubricantes con ayuda de aditivos preparados por hidrogenación de copolímeros de estireno o alquilestireno-dienos conjugados obtenidos por copolimerización aniónica. Se ha propuesto realizar operaciones de hidrogenación y de copolimerización en un mismo disolvente escogido entre los hidrocarburos parafínicos (propano, isobutano, pentano...), cicloparafínicos (ciclopentano, ciclohexano, etilciclohexano...), aromáticos (benceno, tolueno...) o sus mezclas. Se ha comprobado que los copolímeros hidrogenados así obtenidos deben separarse del disolvente en el cual han sido preparados, antes de ser agregados (generalmente por intermedio de un aceite soporte) a los aceites lubricantes, a fin de no modificar de forma considerable las características, en particular el punto de inflamación de dichos aceites lubricantes.

La solicitante ha descubierto ahora que si se efectúan las operaciones de copolimerización aniónica y de hidrogenación en presencia de ciertos aceites que se definen más adelante, no es necesario separar los copolímeros hidrogenados de dichos aceites, puesto que pueden servir de aceites soporte de los copolímeros en los aceites lubricantes.

El procedimiento objeto del invento es un procedimiento de preparación de aditivos que permiten la mejora del índice de viscosidad y de estabilidad al cizallamiento de los aceites lubricantes, por copolimerización por vía aniónica de al menos un compuesto vinilaromático y de al menos un dieno conjugado en presencia de un disolvente, y después por hidrogenación en presencia de dicho disolvente del copolímero obtenido, caracterizado por el hecho de que dicho disolvente es un aceite "soporte" que presenta una viscosidad comprendi-

424723



- 3 -

da entre 1 y 24 cst a 50°C, con preferencia comprendida entre 3 y 24 cst, un punto de inflamación de al menos 120°C y un punto de colada inferior a -10°C.

5 Entre los aceites "soporte" que pueden utilizarse según el procedimiento del invento pueden citarse: los aceites de petróleo de tendencia parafínica; los aceites líquidos de tendencia nafténica; los aceites hidro-refinados; los alquilbencenos espesos que contienen al menos 10 átomos de carbono en su cadena alquilo, y sus derivados saturados; los disolventes pesados parafínicos ramificados; los poliisobutenos
10 de peso molecular medio del orden de 300 a 500.

Las características físicas de dichos aceites "soporte" han sido medidas como sigue:

15 - la norma AFNOR T 60 118 para el punto de inflamación,

- la norma ASTM D 97-66 para el punto de colada.

Para una buena realización del procedimiento según el invento:

20 - el compuesto vinilaromático se escoge con preferencia entre el estireno y los alquilestirenos; el dieno conjugado se escoge con preferencia entre isopreno, butadieno o una mezcla de ámbos;

25 - los copolímeros compuesto vinilaromático-dieno conjugado son con preferencia secuencias o con preferencia estadísticos y presentan un peso molecular medio de 25.000 a 125.000; la relación ponderal compuesto vinilaromático/dieno conjugado se halla comprendida entre 20/80 y 70/30; en el caso de los monómeros preferenciales citados anteriormente, el contenido en poliestireno o polialquilestireno es función
30 del contenido en poliisopreno 3,4 y/o polibutadieno 1,2.

424723

- 4 -



- la concentración de copolímero hidrogenado en el aceite "soporte" se halla comprendida entre 5 y 30 % en peso.

Las condiciones de realización de la operación de copolimerización son las siguientes:

5 - la temperatura utilizada está comprendida entre 20 y 80°C, con preferencia entre 40 y 60°C.

 - el catalizador utilizado es un compuesto de organolitio; ejemplos de catalizadores son facilitados en las patentes francesas 1.161.238, 1.162.710, 1.218.060, 1.246.193 y 1.235.980; los catalizadores preferentes son los butil-litios primarios y secundarios.

 - la cantidad de catalizador utilizada se halla comprendida entre $2 \cdot 10^{-4}$ y $4 \cdot 10^{-3}$ mol de litio por 100 gr de monómeros a copolimerizar.

15 - se agrega al medio reaccional un disolvente polar cuando se desean preparar copolímeros estadísticos; este disolvente es del tipo éter, tioéter o amina; ejemplos de disolventes polares se facilitan en las patentes francesas 1.218.060 y 1.235.980; el disolvente preferente es el tetrahidrofurano, y se utiliza en una cantidad comprendida entre 0, 1 y 5 partes por 100 partes de monómeros.

 La operación de hidrogenación se realiza con preferencia según el procedimiento descrito en las patentes americanas 3.113.986 y 3.205.278 en presencia de un sistema catalítico de sal orgánica de metales de transición - triálquilaluminio (tal como acetilacetonato u octoato de níquel - trietil o triisobutilaluminio); este procedimiento permite hidrogenar mas de 95 % de los dobles enlaces olefínicos y menos de 5 % de los dobles enlaces aromáticos de los copolímeros; la operación de hidrogenación puede realizarse igualmente según el

25

30

424723

- 5 -



procedimiento descrito en la patente americana 2.864.809 en presencia de un catalizador de níquel reducido - sobre kieselgur.

5 Tras la hidrogenación, se elimina el catalizador de hidrogenación de forma conocida por tratamiento de la solución de copolímero hidrogenado por una mezcla de metanol y ácido clorhídrico; la solución incolora obtenida es decantada, lavada con agua y secada por paso sobre una columna desecante.

10 Estas soluciones de copolímeros hidrogenados preparadas según el procedimiento del invento presentan la ventaja de poder ser utilizadas tal cual como aditivos para aceites lubricantes, en particular para los aceites de motores y para los flúidos hidráulicos minerales o sintéticos, a fin de mejorar su índice de viscosidad y su estabilidad al cizallamiento.

15 las nuevas composiciones lubricantes así obtenidas pueden contener de 0,1 a 5 % de su peso de copolímero hidrogenado introducido en forma de solución; estas composiciones pueden igualmente contener otros aditivos habituales tales como dispersantes, anti-corrosivos, detergentes, anti-oxidantes, aditivos
20 de extrema presión...

El procedimiento según el invento permiten por tanto una simplificación de las manipulaciones, del equipo, así como una disminución del tiempo y del costo de preparación de las composiciones lubricantes.

25 Los ejemplos siguientes se facilitan a título indicativo y no pueden considerarse como un límite del campo y del espíritu del invento.

EJEMPLO 1

30 Este ejemplo se refiere a la preparación de un aditivo a base de un copolímero hidrogenado estireno-isopreno estatís

424723



tico en un aceite hidro-refinado.

- Preparación de n-butil-litio en dodecilbenceno.

5 Se purga con nitrógeno purificado un matraz de un litro equipado con un condensador a reflujo, una ampolla de adición y un sistema de agitación, y después se carga este matraz con:

- 200 ml de dodecilbenceno, y

- 3,8 g de litio metálico (en forma de fina granalla).

10 Se introduce gota a gota y bajo una fuerte agitación 23 g de cloruro de butilo en 100 ml de dodecilbenceno.

Se enfría la mezcla para mantener la temperatura alrededor de 20°C.

15 Una vez concluida la adición del cloruro de butilo, se continúa agitando durante aproximadamente 2 horas; y después se deja reposar la mezcla durante una noche.

20 Se filtra la solución bajo atmósfera inerte para eliminar el cloruro de litio y se recoge la solución de n-BuLi en un frasco seco lleno de nitrógeno purificado. El análisis indica que la solución produce así aproximadamente 0,40 mol de n-butil litio.

- Copolimerización.

Se carga bajo atmósfera de nitrógeno en un reactor de polimerización purgado con nitrógeno:

25 - 1500 ml de aceite hidro-refinado que presenta las características siguientes:

. contenido en azufre	< 0,1 %
. viscosidad a 50°C	16,6 cst
. viscosidad a 98,9°C	3,5 cst
. punto de colada	- 15°C
30 . punto de inflamación	210°C

424723

- 7 -



y se seca por paso sobre una columna de alúmina activada, hidruro de calcio y tamiz molecular.

- 74,2 ml de estireno purificado por doble destilación bajo presión reducida en presencia de hidruro de calcio.

5 - 121,3 ml de isopreno purificado por doble destilación a presión atmosférica y en hidruro de calcio.

- 2 ml de tetrahidrofurano purificado por paso sobre columnas desecantes.

10 Se calienta la mezcla reaccional a 45°C y se agrega poco a poco con agitación un poco de solución diluida de n-butil-litio para destruir las últimas trazas de impurezas aportadas por los reactivos, y después se introduce la cantidad de n-BuLi necesaria para la polimerización, o sea $2,11 \cdot 10^{-3}$ mol.

15 Se prosigue la copolimerización durante 4 horas a 50°C.

Se trata con isopropanol una fracción de la solución para precipitar la cantidad de copolímero necesaria para su caracterización.

20 Las características de masa molecular de dicho copolímero, determinadas por cromatografía de permeación de gel, son las siguientes:

masa molecular media en número $\bar{M}_n = 70.800$

masa molecular media en peso $\bar{M}_w = 86.300$

factor de polidispersidad $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1,22$

25 La relación ponderal estireno/isopreno es de 45/55.

- Hidrogenación.

Se purga un reactor de hidrogenación con argón y se carga bajo atmósfera inerte:

30 - 3,26 g de acetilacetato de níquel (0,0127 mol), o

424723

- 8 -



sea una relación ponderal $\frac{\text{polímero}}{\text{níquel}}$ de 200.

- 5,79 g de trietilaluminio (0,0508 mol), o sea una relación molar de $\frac{\text{Al}}{\text{Ni}}$ de 4.

- 50 ml de aceite.

5 Se cierra el autoclave; se carga bajo 7 kg/cm² de hidrógeno y se agita 15 minutos a temperatura ordinaria para preformar el catalizador.

Se desgasifica; se abre el reactor y se introduce la solución de polimerización bajo temperatura inerte. Se carga bajo 20 kg/cm² de hidrógeno, se pone bajo agitación y se calienta a 100°C. Se ajusta entonces la presión de 30 kg/cm² de hidrógeno y se mantiene la temperatura durante 2 horas. Se enfría y se desgasifica; se trata la solución de hidrogenación por una mezcla de ácido clorhídrico acuoso y de metanol para destruir el catalizador, se lava con agua y se seca por paso a 50°C sobre columna desecante. Se precipita una fracción de la solución con isopropanol para caracterización del copolímero hidrogenado.

15 El grado de insaturación olefínica restante, determinado por medida del índice de yodo es de 4 %.

20 Se comprueba, por espectrografía de absorción en el UV, que los grupos fenilo no han sido hidrogenados. Se observa, por cromatografía de permeación de gel, que no ha habido modificación de la distribución molecular.

25 La solución de copolímero hidrogenado obtenida es prácticamente incolora y presenta una concentración de 10 %.

EJEMPLO 2

30 Este ejemplo se refiere a la preparación de un aditivo a base de un copolímero hidrogenado estireno-isopreno estatístico en un aceite con tendencia parafínica.

424723

- 9 -

La composición de la carga del polímero es la siguiente:



- 1500 ml de aceite de tendencia para el tipo 100 N secado en alúmina activada e hidruro de calcio, y que presenta las características siguientes:

. densidad	0,88
. viscosidad a 37,8°C	20,8 cst
. viscosidad a 50°C	16 cst
. viscosidad a 98,9°C	4,1 cst
. índice de viscosidad	105
. punto de colada	-15 °C
. punto de inflamación	214 °C

- 118 ml de estireno purificado según el ejemplo 1

- 65 ml de isopreno purificado según el ejemplo 1

- 0,4 ml de tetrahidrofurano seco

- $5,10^{-3}$ mol de n-BuLi.

Caracterización del polímero en una fracción de solución precipitada con isopropanol:

$$\overline{M}_n = 30.700$$

$$\overline{M}_w = 39.600$$

$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 1,29$$

La relación ponderal estireno/isopreno = 70/30.

La hidrogenación se efectúa en las condiciones del ejemplo 1.

El grado de insaturación olefínica restante es de 5 %.

La concentración del copolímero hidrogenado en el aceite es de 10 % aproximadamente.

EJEMPLO 3

Este ejemplo se refiere a la preparación de un aditivo

424723

- 10 -



a base de un copolímero hidrogenado estireno-isopreno estadístico en un aceite con tendencia nafténica.

La composición de la carga de polimerizador es la siguiente:

5	. densidad	0,84
	. viscosidad a 20°C	16,5 cst
	. viscosidad a 37,8°C	8,5 cst
	. viscosidad a 50°C	7,3 cst
	. punto de colada	- 39 °C
10	. punto de inflamación	140 °C
	. % azufre	< 0,01
	- 105 ml de estireno	
	- 325 ml de isopreno	
	- 8 ml de tetrahidrofurano	
15	- $6,4 \cdot 10^{-3}$ mol de n-BuLi.	

Características del polímero:

$$\bar{M}_n = 50.450$$

$$\bar{M}_w = 60.550$$

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1,20$$

20 Relación ponderal estireno/isopreno = 30/70.

La hidrogenación se efectúa según el ejemplo 1.

El grado de insaturación olefínica restante es de 3 %.

La concentración del copolímero hidrogenado en el aceite es de 19 % aproximadamente.

25 EJEMPLO 4

Este ejemplo se refiere a la preparación de un aditivo a base de un copolímero hidrogenado estireno-isopreno estadístico en un alquilbenceno lineal en C₁₄.

30 La composición de la carga del polimerizador es la siguiente:

424723

- 11 -



- 1500 ml de alquilbenceno (lineal en C₁₄) que presenta las características siguientes:

. viscosidad a 20°C	11	cst
. viscosidad a 50°C	4	cst
. viscosidad a 100°C	1,9	cst
. punto de colada	- 60	°C
. punto de inflamación	176	°C

- 181 ml de estireno

- 243 ml de isopreno

- 4 ml de tetrahidrofurano

- 11,10⁻³ mol de n-BuLi.

Características del copolímero:

M_n - 30.200

M_w - 35.050

$\frac{M_w}{M_n} = 1,16$

Relación ponderal estireno/isopreno = 50/50.

La hidrogenación se efectúa en las condiciones del ejemplo 1: el porcentaje en insaturación olefínica restante es de 4 %.

La concentración del copolímero hidrogenado en el alquilbenceno es de 20 % aproximadamente.

EJEMPLO 5

Este ejemplo se refiere a la preparación de un aditivo a base de un copolímero hidrogenado de estireno-isopreno secuenciado en un aceite hidro-refinado.

La polimerización se efectúa en las condiciones del ejemplo 1 pero sin tetrahidrofurano para permitir obtener una

424723

- 12 -



estructura secuenciada del copolímero.

Características del copolímero:

$$\bar{M}_n = 21.100$$

$$\bar{M}_w = 83.900$$

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1,18$$

Relación ponderal estireno/isopreno = 45/55.

La hidrogenación se efectúa según el ejemplo 1.

El grado de insaturación restante es de 5 %.

La concentración del copolímero hidrogenado en el aceite hidro-refinado es de 10 % aproximadamente.

EJEMPLO 6

Este ejemplo se refiere a la preparación de un aditivo a base de un copolímero hidrogenado estireno-isopreno estadístico en un poliisobuteno.

La composición de la carga del polimerizador es la siguiente:

- 1500 ml de poliisobuteno de las características siguientes:

. viscosidad a 50°C	20	ost
. viscosidad a 99°C	4,8	ost
. peso molecular	350	
. densidad	0,84	
. punto de colada	- 60	°C
. punto de inflamación	120	°C

- 40 ml de estireno

- 50 ml de isopreno

- 0,8 ml de tetrahidrofurano

- $2,8 \cdot 10^{-3}$ mol de n-butil-litio.

424723

- 13 -



Características del copolímero:

$$\overline{M}_n = 25.900$$

$$\overline{M}_w = 32.350$$

$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 1,25$$

5

Relación ponderal estireno/isopreno = 50/50.

La hidrogenación se efectúa según el ejemplo 1.

El grado de insaturación olefínica tras la hidrogenación es de 3 %.

10

La concentración del copolímero hidrogenado en el poliisobuteno es de 5 % aproximadamente.

EJEMPLO 7

Este ejemplo se refiere a la preparación de un aditivo a base de un terpolímero hidrogenado estireno-isopreno-butadieno estadístico en un aceite con tendencia parafínica.

15

La composición de la carga del polimerizador es la siguiente:

- 600 ml de aceite con tendencia parafínica del tipo 100 N cuyas características se dan en el ejemplo 2,

- 63,5 ml de estireno,

20

- 20 ml de isopreno,

- 50 ml de butadieno purificado en fase vapor por paso sobre unas columnas de sulfato de calcio, potasa, hidruro de calcio y tamiz molecular.

- 0,6 ml de tetrahidrofurano,

25

- $1,33 \cdot 10^{-3}$ mol de n-butil-litio.

El terpolímero presenta las características siguientes:

$$\overline{M}_n = 75.100$$

$$\overline{M}_w = 94.100$$

$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 1,2$$

30



Relación ponderal estireno/isopreno/butadieno = 57/13/

30.

La hidrogenación se efectúa según el ejemplo 1.

El grado de insaturación olefínica restante es de 2%.

5

La concentración final en el aceite es de aproximadamente 16 %.

EJEMPLO 8

10

Se han hecho medidas comparativas de índice de viscosidad y de estabilidad al cizallamiento sobre aceites lubricantes de composición comercial que contenían, uno copolimetacrilatos de alcoholes pesados, y los otros los copolímeros hidrogenados descritos anteriormente y que contienen todos un aditivo multifuncional. Los aditivos polifuncionales actualmente comercializados comprenden entre otros succinimidas, ésteres de polioles, alquifenatos sulfurados, ditiofosfatos, fosfonatos, antioxidantes del tipo fenol o amina, etc.

15

20

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 1; puede observarse que los índices de viscosidad de los aceites a base de copolímeros hidrogenados son idénticos al del aceite de referencia a base copolimetacrilatos para un grado de aditivo muy inferior; por otra parte la estabilidad al cizallamiento de estos aceites se mejora notablemente.

25

Los resultados obtenidos con los copolímeros estadísticos son mejores que con un copolímero secuenciado como consecuencia de una mayor compatibilidad con el aceite lubricante.

EJEMPLO 9

30

Se han efectuado determinaciones de punto de inflamación sobre aceites lubricantes que contenían 2,5 % de copolímero hidrogenado estireno-isopreno estadístico de Mn de 50.000

424723

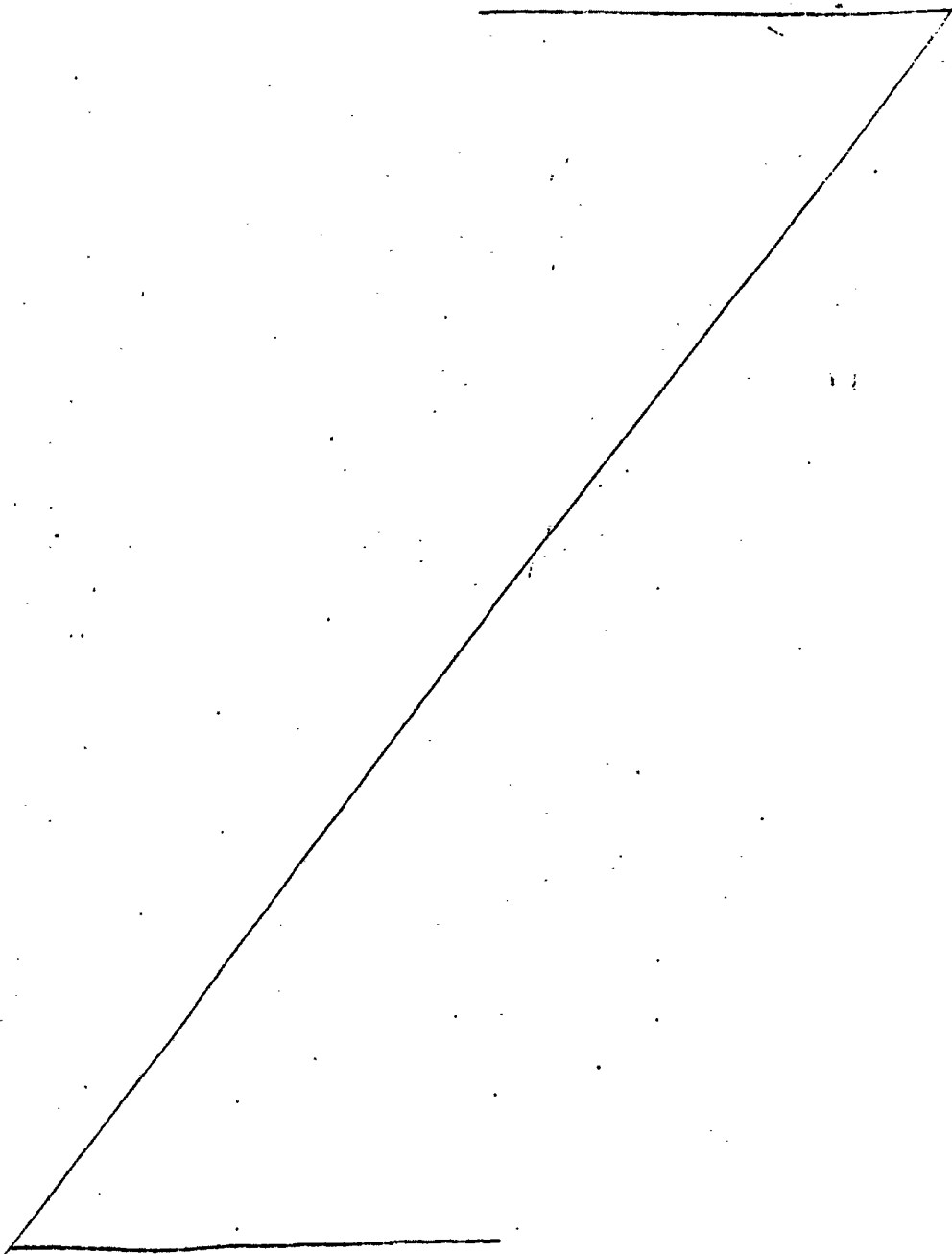
- 15 -



aproximadamente, agregado en solución a 20 % en diferentes soportes. Esto vuelve a introducir 10 % de disolvente en el aceite lubricante. Los resultados se resúmen en la tabla II.

5

El punto de inflamación del aceite lubricante de partida es de 214°C.



424723

- 16 -



T A B L A I

	Coefficiente aditivo % en peso de copolímero	Punto de colada ASTM D97-66
COMPOSICION COMERCIAL QUE CONTIENE		
Copolimetacrilatos:	6 %	- 33°C
<u>Ejemplo 1</u> : S/I = 45/55 M = 70.000 estadístico	2,5 %	- 35°C
<u>Ejemplo 2</u> : S/I = 70/30 M = 30.000 estadístico	2,5 %	- 40°C
<u>Ejemplo 3</u> : S/I = 30/70 M = 50.000 estadístico	2,5 %	- 40°C
<u>Ejemplo 4</u> : S/I = 50/50 M = 30.000 estadístico	2,5 %	- 45°C
<u>Ejemplo 5</u> : S/I = 45/55 M = 70.000 secuenciado	2,5 %	- 35°C
<u>Ejemplo 6</u> : S/I = 50/50 M = 25.000 estadístico	1,5 %	- 50°C
<u>Ejemplo 7</u> : S/I/B = 57/ 13/30 M = 75.000 estadístico	2,5 %	- 35°C

424723

- 16 bis -



Indice de viscosidad ASTM D2270-64	Viscosidad a 98,9°C en cst		Pérdida al ci- zallamiento DIN 51-382
	antes ciza- llamiento	después ci- zallamiento	
145	18,9	16,45	13 %
148	19,9	19,3	3 %
149	20,1	19,3	4 %
142	18,6	17,85	4 %
146	19,5	19,2	2 %
135	20,4	18,7	6 %
141	20,1	19,7	2 %
148	19,7	18,9	4 %

424723

- 17 -



T A B L A II

Soporte del aditivo	Punto de inflamación del soporte	Punto de inflamación del aceite tras agregar el aditivo	Punto de inflamación del aceite con 1% disolvente
Hexano		< temperatura ordinaria	96°C
Ciclohexano	-1°C	< temperatura ordinaria	96°C
100	214°C	214°C	
Aceite hidro-refinado	210°C	210°C	
Aceite nafténico	140°C	194°C	
Alquilbenceno (C ₁₄ lineal)	176°C	204°C	
Poliisobuteno	120°C	184°C	

- N O T A -

Describa 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 una Solicitud de Patente, presentada en Francia, con fecha 29 de marzo de 1.973, bajo el número 73.11345, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PRO

424723

- 18 -



CEDIMIENTO PARA PREPARAR ADITIVOS QUE PERMITEN LA MEJORA DEL INDICE DE VISCOSIDAD Y LA ESTABILIDAD AL CIZALLAMIENTO DE LOS ACEITES LUBRICANTES; caracterizándose por lo siguiente:

5 1º.- Procedimiento para preparar aditivos que permiten la mejora del índice de viscosidad y la estabilidad al cizallamiento de los aceites lubricantes, por copolimerización por vía aniónica de al menos un compuesto vinilaromático y de al menos un dieno conjugado, en presencia de un disolvente, y después hidrogenación, en presencia de dicho disolvente,
10 del copolímero obtenido, caracterizado porque dicho disolvente es un aceite "soporte" que presenta una viscosidad comprendida entre 1 y 24 cst a 50°C, un punto de inflamación de al menos 120°C y un punto de colada inferior a -10°C.

15 2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el aceite "soporte" presenta una viscosidad comprendida entre 3 y 24 cst a 50°C

20 3º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el aceite "soporte" se escoge entre: los aceites de petróleo con tendencia parafínica; los aceites líquidos con tendencia nafténica; los aceites hidro-refinados; los alquilbencenos pesados que contengan al menos 10 átomos de carbono en su cadena alquilo, y sus derivados saturados; los disolventes pesados parafínicos ramificados; los poliisobutenos de peso molecular medio del orden de 300 a 500.

25 4º.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cantidad de aceite "soporte" utilizada es tal que la concentración en copolímero hidrogenado obtenido tras copolimerización e hidrogenación en dicho aceite, se halla comprendida entre 5 y 30 % en peso.

30 5º.- Procedimiento para preparar aditivos que permiten

424723

- 19 -



la mejora del índice de viscosidad y la estabilidad al ciza
llamiento de los aceites lubricantes, tal y como queda sus-
tancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 19 hojas, escritas a máquina
por una sola cara.

5

Madrid 22 MAYO 1974.

RHONE-PROGIL.

L. GOMEZ ACEBS Y L. ODEJ
p. Firmador: L. Gaita Fernández