



ESPAÑA

10 ES	11	NUMERO	448044	10 A1
	21			
	22	FECHA DE PRESENTACION	18-5-1976	

PATENTE DE INVENCION

P.- 63.030

Case ORO.  
3986/4081  
GRD/58/JB/DR

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
22400/75	22-5-75	
49994/75	5-12-75	Gran Bretaña
K.S. <del>C10M 3/20, CO8F 10/08</del>		
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C10M	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA COMPOSICION ADECUADA PARA SER UTILIZADA COMO ADITIVO DE LUBRICANTES"		
Int. Cl. C10M 107/08, CO8F 10/08		
71 SOLICITANTE (S)		
OROBIS LIMITED		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Devonshire House, Piccadilly, Londres, W1X 6AY, Inglaterra		
72 INVENTOR (ES)		
Adrian Richardson		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ		

1 La presente invención se refiere a una composi-  
ción de polímero adecuada para ser utilizada como un aditi-  
vo mejorador del índice de viscosidad en composiciones lu-  
bricantes, y a un procedimiento para la producción de tal  
5 composición.

Los aceites lubricantes se clasifican, normalmen-  
te, en términos de su viscosidad a alguna temperatura nor-  
malizada, pero es igualmente importante una propiedad cono-  
cida como índice de viscosidad, el cual es un número empí-  
10 rico que proporciona una medida del grado hasta el cual dis-  
minuye la viscosidad de un aceite a medida que la tempera-  
tura aumenta. Un aceite que satisface los requerimientos de  
viscosidad para ambos puntos extremos del margen de tempera-  
tura al cual puede ser expuesto, se dice que tiene un alto  
15 "índice de viscosidad". Esta propiedad puede ser regulada  
hasta cierto punto mediante el refinado, pero, en los últimos  
años, la tendencia ha sido hacia aceites "multigrado", de  
índice de viscosidad extremadamente alto, a los cuales se  
añaden ciertos compuestos polímeros que funcionan como mejo-  
20 radores del índice de viscosidad. Uno de tales polímeros,  
el cual, debido a su extremada resistencia al cizallamiento,  
encuentra fácil aplicación como mejorador del índice de vis-  
cosidad, es el polibuteno. Convencionalmente, los polibute-  
nos se preparan mediante polimerización catiónica a baja tem-  
25 peratura de una mezcla que comprende como constituyentes  
principales, butanos, isobutileno y butenos, tales como los  
que pueden encontrarse en las corrientes de refinación de  
productos refinados hidrogenados de cuatro átomos de carbono.  
Dependiendo del peso molecular, los polibutenos produci-  
30 dos varían de forma desde líquidos flúidos con poca pegajo-

1 sidad, hasta líquidos muy viscosos con un alto grado de  
pegajosidad. Siendo moléculas hidrófobas de cadena larga,  
con cadenas laterales de grupos metilo, los polibutenos son  
fácilmente solubles en hidrocarburos. Para facilitar el ma-  
5 nejo, transporte y formulación de composiciones lubrican-  
tes, se acostumbra vender los polibutenos de peso molecu-  
lar más alto, en forma de soluciones en aceites de base neu-  
tros. Otra clase de aditivo utilizado comúnmente como mejo-  
rador del índice de viscosidad, es el copolímero formado a  
10 partir de un monómero aromático vinílico y de un monómero  
de dieno conjugado, por ejemplo copolímeros de estireno/bu-  
tadieno y de estireno/isopreno. Aunque es posible disolver  
estos copolímeros a temperaturas elevadas en aceites neu-  
tros, en concentraciones de hasta un 15% en peso y superio-  
15 res, se encuentra frecuentemente a temperaturas elevadas  
que las soluciones tienden a gelificar al ser enfriadas has-  
ta las temperaturas ambientes.

Se ha encontrado ahora que la tendencia a gelifi-  
car al enfriar una solución de copolímero en bloque, secuen-  
20 cial, de aromático vinílico/isopreno en un aceite de base,  
hasta las temperaturas ambientes, se elimina substancialmen-  
te mediante la incorporación al aceite de base de un poli-  
buteno que tiene un peso molecular número medio en el mar-  
gen de 5.000 a 60.000, y que la composición resultante es  
25 utilizable como un aditivo mejorador del índice de viscosi-  
dad en composiciones lubricantes.

Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención,  
se proporciona una composición adecuada para ser utilizada  
como un aditivo de lubricantes, que comprende de 1 a 15% de  
30 copolímero en bloque, secuencial, de aromático vinílico/iso

1 preno, que tiene un peso molecular número medio en el mar-  
gen de 25.000 a 125.000 y que contiene de 10 a 40% en peso  
del componente aromático vinílico, de 5 a 45% de un poli-  
buteno que tiene un peso molecular número medio en el mar-  
5 gen de 5.000 a 60.000, comprendiendo el resto de la compo-  
sición un aceite de base neutro disolvente; los porcenta-  
jes de copolímero aromático vinílico/isopreno, polibuteno  
y aceite de base se expresan en porcentajes en peso, con  
relación al peso total de la composición.

10 Una composición preferida comprende de 2,5 a 10%  
de un copolímero en bloque, secuencial, de aromático viní-  
lico/isopreno, que tiene un peso molecular número medio en  
el margen de 50.000 a 100.000 y que contiene de 15 a 35%  
en peso del componente aromático vinílico, de 10 a 30% de  
15 un polibuteno que tiene un peso molecular número medio en  
el margen de 25.000 a 50.000, y que el resto de la compo-  
sición comprende un aceite de base neutro disolvente; los  
porcentajes de copolímero, polibuteno y aceite de base, se  
expresan como porcentajes en peso con relación al peso to-  
20 tal de la composición.

Una composición aún más preferida comprende de  
5 a 10% de un copolímero en bloque, secuencial, de aromáti-  
co vinílico/isopreno que tiene un peso molecular en el mar-  
gen de 50.000 a 100.000, y que contiene de 20 a 30% en peso  
25 del componente aromático vinílico, teniendo del 15 al 25%  
del polibuteno un peso molecular en el margen de 30.000 a  
42.000 y comprendiendo el resto de la composición un aceite  
de base neutro disolvente; los porcentajes de copolímero,  
polibuteno y aceite de base se expresan como porcentajes en  
30 peso con relación al peso total de la composición.

El término copolímero en bloque secuencial es muy conocido en la técnica, pero, para evitar confusión, cuando se utiliza en esta memoria el término copolímero en bloque secuencial de aromático vinílico/isopreno, significa un copolímero formado por un monómero aromático vinílico y un monómero de isopreno, en el que los respectivos monómeros están presentes en las cadenas polímeras individuales en bloques homopolímeros distintos. Por lo tanto, si A representa una molécula de un monómero aromático vinílico y B una molécula de isopreno, los copolímeros en bloque secuenciales comprendidos en la presente invención, tienen la estructura esencial de cadena :

A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-B-B-B (A)

A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-B-B-B-A-A-A (B)

e incluyen, también, el tipo de copolímero en bloque secuencial a que se hace referencia generalmente en la técnica como copolímero en bloque de distribución en disminución, que tiene la estructura de cadena:

A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-A-B-B-A-A-A (C)

y A-A-A-A-B-A-B-B-B-B-B-B-B-B-B (D)

pero no incluyen copolímeros conocidos en la técnica como copolímeros estadísticos o alternativos, que tienen la estructura de cadena :

A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B (E)

ni los copolímeros al azar que tienen la estructura de cadena:

A-B-B-A-B-A-A-B-A-B-B-A-B-B (F)

Los copolímeros en bloque secuenciales de aromático vinílico/isopreno pueden prepararse mediante técnicas muy conocidas en el ramo. La técnica más común es la de po-

1 limerización aniónica, conocida algunas veces como "polime-  
rización viviente", en la que una cantidad previamente de-  
terminada de un iniciador de polimerización, tal como un  
compuesto de organolitio, por ejemplo n-butil litio o sec-  
5 -butil litio, disuelto en un disolvente hidrocarbonado, se  
añade a una cantidad previamente determinada del monómero  
aromático vinílico, preferiblemente en presencia de un di-  
luyente, el cual diluyente puede ser un disolvente hidro-  
carbonado, por ejemplo tolueno. Una vez que el monómero arc-  
10 mático vinílico está completamente polimerizado, se añade  
monómero de isopreno puro. Las cadenas de polímero aromá-  
tico vinílico no terminadas inician la polimerización del  
monómero de isopreno, el cual se añade a ellas hasta que  
el monómero de isopreno se consume. Si se desea un copolí-  
15 mero en bloque de estructura A, se termina entonces la poli-  
merización mediante la adición de un agente terminador ade-  
cuado, por ejemplo metanol, o si hay que preparar un polí-  
mero de estructura B, se añade una cantidad adicional del  
monómero aromático vinílico, antes de la operación de ter-  
20 minación. El peso molecular del copolímero en bloque depen-  
de del número de moles de monómero y de iniciador presen-  
tes. Los copolímeros en bloque de distribución en disminu-  
ción, que tienen la estructura de cadena C, pueden preparar-  
se mediante la adición de una mezcla de monómero aromático  
25 vinílico e isopreno, al polímero aromático vinílico no ter-  
minado, resultante de la adición de un iniciador de organo-  
litio a un monómero aromático vinílico. Utilizando inicia-  
dores bifuncionales alternativos, se pueden sintetizar co-  
polímeros en bloque secuenciales a partir de un bloque de  
30 polímero central.

1 Preferiblemente, el componente aromático vinílico del copolímero es estireno.

5 Preferiblemente, los copolímeros de aromático vinílico/isopreno se hidrogenan, con el fin de mejorar su estabilidad térmica. Métodos adecuados de hidrogenación se describen en las patentes de Estados Unidos número 3.113.986 y 3.205.278, en las que se emplean como catalizador un compuesto orgánico de metal de transición y trialcohol aluminio (por ejemplo, acetilacetato u octoato de níquel y trietil o triisobutil aluminio). El procedimiento permite hidrogenar más de un 95% de los dobles enlaces olefínicos y menos del 5% de los dobles enlaces del núcleo aromático. Alternativamente, se puede emplear el método descrito en la patente de Estados Unidos número 2.864.809, que emplea un catalizador de níquel sobre kieselguhr. Después de la hidrogenación se puede eliminar el catalizador, tratando el copolímero hidrogenado con una mezcla de metanol y ácido clorhídrico. La solución así obtenida se decanta, se lava con agua y se seca, haciéndola pasar a través de una columna que contiene un agente desecante.

15 Preferiblemente, el copolímero de vinil aromático/isopreno es el mejorador del índice de viscosidad Shellvis 50, vendido por Shell Chemicals. El Shellvis 50 es un copolímero en bloque, secuencial, de estireno hidrogenado/isopreno, de un peso molecular número medio en el margen de 50.000 a 100.000, y que contiene aproximadamente un 75% de isopreno y un 25% de estireno, estando presente más del 95% del componente de isopreno, en la forma 1,4, en la cual más del 95% de los dobles enlaces olefínicos están hidrogenados, y teniendo el componente de estireno menos del 5% de los dobles

enlaces del núcleo aromático hidrogenados.

Los polibutenos pueden prepararse por alimentación continua de una corriente de refinería de butano-buteno, que contiene butanos, isobutileno, butenos y concentraciones menores de hidrocarburos de 3 y 5 átomos de carbono, en un reactor cilíndrico, agitado, mantenido a una temperatura de aproximadamente  $-10^{\circ}\text{C}$  y a una presión de  $7 \text{ kg/cm}^2$  manométricos, en presencia de cloruro de aluminio como catalizador. Los polibutenos del efluente del reactor se pueden recuperar y purificar en una serie de operaciones, consistentes en enfriar bruscamente el catalizador, lavar, dejar sedimentar, filtrar, evaporar súbitamente y rectificar. Un producto dentro de un margen de distribución del peso molecular, puede ser fraccionado y las fracciones pueden recombinarse para formar las diversas calidades de polibutenos.

Preferiblemente, el polibuteno es un polibuteno comercialmente asequible, vendido por la BP Chemicals International Limited, bajo la marca Hyvis 7000/45, que es una solución de un polibuteno que tiene un peso molecular número medio en el margen de 30.000 a 42.000, en un aceite de base neutro, disolvente 150", constituyendo el polibuteno el 45% en peso de la solución.

El aceite de base neutro disolvente es, adecuadamente, un aceite de base neutro disolvente 100 a 150, preferiblemente 130 a 150.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la producción de una composición como la que se ha descrito en lo que antecede, procedimiento que comprende mezclar de 1 a 15% de

1 un copolímero en bloque secuencial de aromático vinílico/isopreno, que tiene un peso molecular número medio en el margen de 25.000 a 125.000 y que contiene de 10 a 40% en peso del componente aromático vinílico, a una temperatura elevada, con un aceite de base neutro disolvente, que tiene  
5 disuelto en él de 5 a 45% de un polibuteno, que tiene un peso molecular número medio en el margen de 5.000 a 60.000; expresándose los porcentajes de copolímero aromático vinílico/isopreno y polibuteno, como porcentaje en peso con relación al peso total de la composición.  
10

La elevada temperatura a la cual se mezcla el copolímero con el aceite de base, puede estar, adecuadamente, en el margen de 50 a 220, preferiblemente de 75 a 200 y, aún más preferiblemente, de 120 a 180°C. El mezclado se acompaña, preferiblemente, con agitación de la mezcla. El mezclado se efectúa, preferiblemente, en una atmósfera de un gas inerte, tal como nitrógeno.  
15

De acuerdo con todavía otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición lubricante que comprende una proporción principal de un aceite de base lubricante, y una pequeña proporción de la composición de aditivo para lubricante, como la que se ha descrito en lo que antecede.  
20

Además de la composición de aditivo para lubricante descrita en lo que antecede, la cual se añade con el fin de mejorar el índice de viscosidad del aceite de base lubricante, la composición lubricante puede contener otros aditivos conocidos por las personas expertas en la técnica, tales como inhibidores de corrosión, detergentes, agentes de dispersión, agentes para evitar el desgaste, etc.  
25  
30

La invención será ilustrada con referencia a los siguientes ejemplos.

Ensayo de Comparación 1

Se utilizó Hyvis 7000/45<sup>(-)</sup> para disolver varios aditivos mejoradores del índice de viscosidad convencionales, a una temperatura por encima de 100°C, y las soluciones se enfriaron hasta la temperatura ambiente, con los siguientes resultados:

(i) 25% Hyvis 7000/45:75% Shell Slurry (--)

Se separa el polímero por enfriamiento

(ii) 45% Hyvis 7000/45:55% Shell Slurry

Se separa el polímero por enfriamiento y la mezcla completa casi solidifica.

(iii) 45% Hyvis 7000/45:55% Viscoplex 6-50(---)

Se separa el polímero por enfriamiento

(iv) 55% Hyvis 7000/45:45% ECA5792(----)

Se separa el polímero por enfriamiento

(v) 80% Hyvis 05(-----):20% Lubad 125 sólido

Se separa el polímero de la solución por enfriamiento.

(vi) Hyvis 7000/45: Lubad 125 sólido

El Lubad 125 es insoluble a todos los niveles.

Todos los porcentajes son porcentajes en peso, con relación al peso total de la composición.

(-) Hyvis 7000/45 es una solución de polibuteno que tiene un Mn en el margen de 30.000 a 42.000 en aceite de base "neutro disolvente 150", constituyendo el polibuteno el 45% en peso de la solución. El Hyvis 7000/45 lo vende BPCIL.

(--) Shell Slurry (solución Lubad 125) es un copolímero de

estireno/butadieno.

(---) El Viscoplex 6-50 es un polímero de éster de metacrilato, de tipo dispersante, que puede adquirirse de la Rohm Darmstadt.

5 (----) El ECA 5792 es un copolímero olefínico que puede adquirirse de la Esso Chemicals/Paramins.

(-----) El Hyvis 05 es un polibuteno que tiene un peso molecular número medio de 360, fabricado y vendido por BPCIL.

#### Ejemplo 1

10 Se disolvió Shellvis 50<sup>†</sup> en Hyvis 7000/45, mezclando los dos a una temperatura por encima de los 100°C, con agitación. La solución se enfrió hasta la temperatura ambiente, sin que se separara ningún polímero, y se midió su viscosidad a 98,89°C, con los siguientes resultados:

15 (i) 95% Hyvis 7000/45:5% Shellvis 50

Viscosidad a 98,89°C = 2075 cs.

(ii) 90% Hyvis 7000/45:10% Shellvis 50

Viscosidad a 98,89°C = 4.600 cs.

20 La viscosidad del Hyvis 7000/45 en ausencia de cualquier aditivo polímero, fue de 900 cs.

+ El Shellvis 50 es un copolímero de estireno hidrogenado/isopreno, que contiene aproximadamente un 25% en peso de estireno y un 75% en peso de isopreno, y que tiene un  $\bar{M}_n$  en el margen de 50.000 a 100.000. El componente de isopreno es más del 95% en la forma 1,4, y los dobles enlaces olefínicos están hidrogenados en más de un 95%. El Shellvis 50 se puede adquirir en el comercio, vendido por la Shell Chemicals Limited.

#### Ensayo de comparación 2

30 Se disolvió Shellvis 50 en aceite 150 SN mezclando

1 los dos a una temperatura por encima de los 100°C, con agi-  
tación, y las soluciones se enfriaron hasta la temperatura  
ambiente, con los siguientes resultados:

5 5% Shellvis 50 : 95% aceite 150SN

Una solución muy viscosa pero, sin embargo, fluí-  
da.

10% Shellvis 50 : 90% aceite 150SN

Una jalea no fluída.

10 Todos los porcentajes son porcentajes en peso, con rela-  
ción al peso total de la composición.

Ejemplo 2.

(a) Preparación de una composición mejoradora del índice  
de viscosidad

15 Se disolvió Shellvis 50 en Hyvis 7000/45 diluído  
con aceite 150SN adicional, con agitación, a la temperatu-  
ra de 120°C, en una atmósfera de nitrógeno, para producir  
una solución de la composición siguiente:

37,5% de aceite 150 SN

6,6% de Shellvis 50

20 55,9% de Hyvis 7000/45

siendo los porcentajes en peso, con relación al peso total  
de la composición.

(b) Características de índice de viscosidad típicas de las  
mezclas de Shellvis/Hyvis

25 (i) 15W50

El 15% de la composición descrita en (a) anterior-  
mente, se mezcló con LP 501 (150 SN), como aceite de base,  
que contenía un envase de aditivo (-). Los datos de visco-  
sidad se midieron con los siguientes resultados:

30  $Vis_{98,89°C} = 17,8$

$$V_{-17,78^{\circ}\text{C}} = 50$$

$$\text{VIE} = 155$$

VIE del LP501 que contiene sólo el envase de aditivo = 100

(ii) 20W50

5 El 15% de la composición descrita (a) anteriormente, se mezcló con una mezcla 80/20 de LP501 (150SN)/C160(500SN) como aceite de base, que contenía un envase de aditivo (-). Se midieron de la manera siguiente, los datos de viscosidad:

$$V_{98,89^{\circ}\text{C}} = 19,4$$

$$V_{-17,78^{\circ}\text{C}} = 70$$

$$\text{VIE} = 150$$

VIE de la mezcla 80/20 LP501/C160, que contiene el envase de aditivo = 105.

15 (iii) 10W30

Un 8% de la composición descrita en (a) anteriormente, se mezcló con una mezcla 80/20 de LP501 (150SN)/aceite Lube (100SN) como aceite de base, que contenía un envase de aditivo (-). Los datos de viscosidad se valoraron de la manera siguiente:

$$V_{98,89^{\circ}\text{C}} = 10,1$$

$$V_{-17,78^{\circ}\text{C}} = 24$$

$$\text{VIE} = 155$$

VIE de la mezcla 80/20 de LP501/aceite Lube, que contenía el envase de aditivo = 90.

25 (iv) 10W40

Un 14% de la composición descrita en (a) anteriormente, se mezcló con una mezcla 60/40 de aceite Lube (100SN)/LP501 (150SN) que contenía un envase de aditivo.

Los datos de viscosidad se valoraron de la manera siguiente:

30

$$V_{98,89^{\circ}\text{C}} = 13,9$$

$$V_{-17,78^{\circ}\text{C}} = 27$$

$$\text{VIE} = 170$$

VIE de la mezcla 60/40 aceite Lube/LP501, que contenía el  
envase de aditivo = 70.

(-) El envase de aditivo era una mezcla típica de bis succinimida, fenato cálcico, sulfonato cálcico y fósforoditioato de cinc, para un nivel de tratamiento de 9,8% en peso en el aceite de base final.

#### REIVINDICACIONES

Los puntos de Invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención, en España, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento para la obtención de una composición adecuada para ser utilizada como aditivo para lubricantes, procedimiento que comprende mezclar de 1 a 15% de un copolímero en bloque secuencial aromático vinílico/ isopreno que tiene un peso molecular número medio en el margen de 25.000 a 125.000, y que contiene de 10 a 40% en peso del componente aromático vinílico, a una temperatura elevada, con un aceite de base neutro disolvente, que tiene disuelto en él de 5 a 45% de un polibuteno que tiene un peso molecular en el margen de 5.000 a 60.000; expresándose los

1 porcentajes de copolímero aromático vinílico/isopreno y polibuteno como porcentajes en peso con relación al peso total de la composición.

5 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el cual la temperatura está en el margen de 50 a 220°C.

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2ª, en el cual la temperatura está en el margen de 75 a 200°C.

10 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3ª, en el cual la temperatura está en el margen de 120 a 180°C.

15 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el cual el mezclado se efectúa en una atmósfera de gas inerte.

6ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5ª, en el cual el gas inerte es nitrógeno.

20 7ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA COMPOSICION ADECUADA PARA SER UTILIZADA COMO ADITIVO DE LUBRICANTES"

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

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

25 Madrid, 15 JUN 1976

P.A.

Oscar de Elzaburu  
Por Poder.

30