



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	450.834	20 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION		

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
600.652	31 Julio 1975	U.S.A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F / C10L, C10M	- - -

64 TITULO DE LA INVENCION

**"Mejoras en los procedimientos relativos a copolimeros de injerto"**

71 SOLICITANTE (S)

**ROHM AND HANS COMPANY**

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

**Independence Mall West, Philadelphia, U.S.A.**

72 INVENTOR (ES)

**Robert Lee Stambaugh y Richard Adrian Calluccio**

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

**M. Curell Suffol**

U.S. Serial No. 600.652 - Case No. 75-39-SPA  
EX-GB-II

**POOR  
QUALITY**

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

por VEINTE años

solicitada en España a favor de ROHM AND HAAS COMPANY, de nacionalidad norteamericana, domiciliada en Independence Mall West, Philadelphia, U.S.A., por "Mejoras en los procedimientos relativos a copolímeros de injerto", con prioridad de la solicitud norteamericana 600.652 de fecha 31 Julio 1975. -----

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la preparación de ciertos copolímeros de injerto y a su uso en relación con lubricantes y combustibles. -----

5. Todos los lubricantes, sea el que fuere su servicio, están expuestos a ambientes que tienden a provocar que el fluido se ensucie con el uso. Los contaminantes pueden ser de origen externo, como por ejemplo en los cárteres de los motores de automóviles en que se forman lodos y barnices debido a una reacción compleja de gasolina parcialmente quemada y de gases de resopladura, o de origen interno, por la degradación del mismo lubricante por oxidación. En cualquier caso estos depósitos, a menos que se disper-
- 10.

sen, se sedimentan del lubricante provocando la obstrucción de filtros o incluso el agarrotamiento de las piezas móviles cuando las tolerancias son pequeñas. - - - - -

5. Durante muchos años se ha dispuesto de varios aditivos para intentar combatir este problema. Los primeros utilizados eran detergentes que contenían metales, tales como sulfonatos o fenatos de alcalinotérreos. Aunque estos detergentes funcionan satisfactoriamente, pueden contribuir a la formación de depósitos, una vez se ha agotado su función. Además, en ciertas aplicaciones, tales como lubricantes para los cárteres de automóviles, el aceite que entra en la cámara de combustión puede dejar indeseables depósitos de cenizas después del quemado. - - - - -

15. En este aspecto son superiores los aditivos exentos de cenizas, tales como las succinimidas o los ésteres de poliol en polibuteno, y se utilizan ampliamente. Sin embargo, realizan sólo una de las diversas funciones que se exigen de un aditivo para lubricantes. A los aditivos para lubricantes se les exige no sólo que proporcionen capacidad de dispersión sino también que aseguren unas buenas características de viscosidad-temperatura (para proporcionar una adecuada fluencia a bajas temperaturas, pero al mismo tiempo un buen espesor de película a altas temperaturas, así como que disminuyan el punto de descongelación, inhiban la oxidación y tengan propiedades de antioxidación y antidesgaste. - - - - -

Pueden lograrse importantes ventajas de comporta

miento y económicas cuando pueden combinarse, en un solo aditivo, más de una de estas funciones. Los polimetacrilatos son conocidos desde hace tiempo por su excelente influencia en las características de viscosidad-temperatura de los lubricantes. Puede realizarse una modificación de los metacrilatos para combinar la capacidad de dispersión y el control de la viscosidad-temperatura en una clase de aditivos, conocidos comunmente como mejoradores de la capacidad de dispersión y del índice de viscosidad, cuyo ejemplo por excelencia son los copolímeros de N-vinilpirrolidona-metacrilato de alquilo. Además de realizar estas dos funciones, tales productos tienen la ventaja de estar exentos de cenizas. - - - - -

Recientemente se ha puesto en el mercado una nueva clase de mejoradores del índice de viscosidad, constituida por las poliolefinas. Probablemente las mejores de éstas, que son los copolímeros de etileno-propileno, tienen una ventaja importante sobre los polimetacrilatos puesto que son espesantes mucho más eficaces y que exigen dosis de uso muy bajas. Sin embargo también son aditivos de una sola función y, debido a sus características físicas y químicas, no resulta posible incorporar capacidad de dispersión sin recurrir a medios complicados y poco prácticos. - - - - -

Los inventores han hallado ahora un método simple y práctico de preparar copolímeros de injerto de hidrocarburos poliméricos/monómeros que contienen nitrógeno, los cuales copolímeros tienen un equilibrio deseable de capacidad de dispersión y de propiedades de espesamiento. Los políme

ros preparados según la invención pueden impartir varias propiedades benéficas a los lubricantes y a los combustibles líquidos, especialmente a los aceites lubricantes y a los combustibles hidrocarbúricos líquidos, tales como mejores capacidad de dispersión y viscosidad y mejor relación de viscosidad/temperatura. - - - - -

5. Los copolímeros de injerto, cuando se añaden al aceite, proporcionan lubricantes que pueden ser excelentes dispersantes del lodo formado en los motores de explosión y en los motores de compresión. - - - - -

10. Los copolímeros de injerto pueden utilizarse en combustibles. En particular, la gasolina y los combustibles destilados medios, tales como los combustibles de calefacción doméstica, los combustibles diesel y los combustibles de aviación a reacción, tienden a deteriorarse por oxidación cuando reposan y a formar depósitos gomosos. Estos depósitos pueden ensuciar los filtros, los quemadores o los inyectores de combustible. En el caso de la gasolina, tales residuos gomosos se depositan en el carburador, haciendo imposible el control de la relación aire-combustible. Los productos preparados y utilizados según esta invención pueden dispersar tales depósitos, impidiendo por ello el deterioro de la calidad del combustible. - - - - -

15. Según la invención se proveen copolímeros de injerto que comprenden un esqueleto o sustrato hidrocarbúrico polimérico, injertado en el mismo, monómero polar que contiene nitrógeno. - - - - -

20. - - - - -

25. - - - - -

El esqueleto es preferentemente un caucho poli-olefínico y comprende usualmente una proporción principal del copolímero de injerto (por "principal" se designa más del 50 por ciento en peso). - - - - -

5. Así, el injerto que contiene nitrógeno puede comprender de 1 a 15 por ciento en peso del sustrato hidrocarbúrico. Preferentemente los copolímeros de injerto preparados y utilizados según la invención comprenden de 99 a 88% en peso de esqueleto o sustrato, basado en el peso total del copolímero, y de 1 a 15% en peso de injerto polimérico polar, basado en el peso total del copolímero, siendo 100% el total del esqueleto y del injerto. - - - - -

- El injerto polar que contiene nitrógeno puede derivarse de uno o más de: 4-vinilpiridina; 2-metil-5-vinilpiridina; metacrilato o acrilato de dimetilaminoetilo; vinilimidazol; N-vinilcarbazol; N-vinilsuccinimida; acilonitrilo; o-, m- ó p-aminoestireno; maleimida; N-viniloxazolidona; N,N-dimetilaminoetilviniléter; 2-cianoacrilato de etilo; vinilacetonitrilo; N-vinilftalimida; 2-vinilquinolina; varias acrilamidas y metacrilamidas, tales como N-1,1-dimetil-3-oxobutilacrilamida, N-1,2-dimetil-1-etil-3-oxobutilacrilamida, N-(1,3-difenil-1-metil-3-oxopropil)acrilamida, N-(1-metil-1-fenil-3-oxobutil)metacrilamida, N,N-diethylaminoetilacrilamida ó 2-hidroxiethylacrilamida, y también varias N-vinilcaprolactamas o sus análogos tio-, tales como la misma N-vinilpirrolidona, N-viniltiopirrolidona, 3-metil-1-vinilpirrolidona, 4-metil-1-vinilpirrolidona, 5-metil-1-vinilpirrolidona, 3-etil-1-vinilpirrolidona, 3-butil-1-vi-

- nilpirrolidona, 3,3-dimetil-1-vinilpirrolidona, 4,5-dimetil-1-vinilpirrolidona, 5,5-dimetil-1-vinilpirrolidona, 3,3,5-trimetil-1-vinilpirrolidona, 4-etil-1-vinilpirrolidona, 5-metil-5-etil-1-vinilpirrolidona, 3,4,5-trimetil-3-etil-1-vinilpirrolidona y otras N-vinilpirrolidonas substituidas con alquilo inferior, por ejemplo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; N-vinilbencildimtilamina; N-dimetilaminopropilacrilamida y metacrilamida; N-metacriloxietilpirrolidona; N-metacriloxietilmorfolina; N-metacriloxietilmorfolina; N-maleimida de dimetilaminopropilamina; N-metacrilamida de aminoetilurea. - - - - -

Preferentemente el injerto que contiene nitrógeno se deriva de una vinilpiridina y más preferentemente de 2-vinilpiridina. - - - - -

- Los copolímeros de injerto preparados y utilizados según la invención son solubles en aceite y substancialmente lineales. Prácticamente puede utilizarse cualquier sustrato hidrocarbúrico polimérico soluble en aceite para formar los copolímeros de injerto preparados y utilizados según la invención. Las poliolefinas son las preferidas; son frecuentemente de naturaleza gomosa y por consiguiente pueden denominarse "gomas o cauchos". Los ejemplos de los sustratos adecuados incluyen copolímeros de etileno/propileno, copolímeros y terpolímeros de etileno/propileno/dieno, copolímeros hidrogenados de estireno-butadieno y de estireno-isopreno o polipropileno atáctico. Pueden utilizarse otros sustratos olefínicos solubles en aceite o que pueden solubilizarse en aceite después del injertado, tales como el polietileno de baja densidad; los entendidos en la técnica

podrán determinar fácilmente los utilizables. - - - - -

Preferentemente el esqueleto o sustrato comprende un copolímero de etileno/propileno o un terpolímero de etileno/propileno/dieno. - - - - -

5. Los copolímeros de etileno-propileno pueden cubrir una amplia gama de relaciones de etileno-propileno. Por encima de unos 80 moles por ciento de etileno, los copolímeros son parcialmente cristalinos y tienden a perder su solubilidad en el aceite y resultan peores como sustratos a utilizar según esta invención. Preferentemente, los sustratos de etileno-propileno contienen de unos 50 a unos 70 moles por ciento de etileno, y tienen pesos moleculares medios de viscosidad de unos 10.000 a unos 200.000 y una relación de peso molecular medio en peso y peso molecular medio numérico ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ) inferior a cuatro. Pueden utilizarse contenidos inferiores de propileno, pesos moleculares superiores y distribuciones más amplias del peso molecular, pero tales copolímeros proporcionan mejoradores del índice de viscosidad (I.V.) que en general son menos eficaces. - - - - -
- 10.
- 15.
20. Los terpolímeros de etileno/propileno pueden contener cantidades bajas (preferentemente inferiores a 10%) de un dieno no conjugado, tal como 1,4-hexadieno, dicitlopentadieno o etilidenonorborneno. El contenido deseable de etileno se determina también considerando la cristalinidad (solubilidad), siendo la gama preferida de unos 45 a 65 moles por ciento de etileno. El peso molecular medio de viscosidad preferido es también de unos 10.000 a unos 200.000,
- 25.

con una relación  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  inferior a ocho. Pueden utilizarse también substratos del exterior de estas gamas, con cierto sacrificio de propiedades de los mejoradores de I.V. - - -

5. Los copolímeros hidrogenados de estireno-butadieno no son preferentemente copolímeros aleatorios que contienen de unos 30 a unos 55 por ciento en peso de butadieno y que poseen pesos moleculares de unos 25.000 a unos 125.000. La hidrogenación es preferentemente superior a 95% de la insaturación olefínica pero inferior al 5% de la insaturación aromática. - - - - -
- 10.

15. En el caso de los copolímeros hidrogenados de estireno-isopreno, los substratos son preferentemente, pero no exclusivamente, copolímeros en bloques. Los polímeros pueden poseer dos o más bloques pero en general los bloques de estireno pueden tener un peso molecular de unos 5.000 a unos 50.000 y han sido reducidos por hidrogenación de por lo menos 50% de los grupos aromáticos, mientras que la unidad isopreno puede oscilar entre unos 10.000 y unos 1.000.000, por lo que se refiere al peso molecular, y ha sido también reducida en insaturación olefínica en por lo menos 50%. Pueden también utilizarse copolímeros aleatorios de estireno-butadieno, que tienen preferentemente las anteriores características. - - - - -
- 20.

25. Los entendidos en la materia comprenderán que las composiciones especificadas preferidas pueden proporcionar copolímeros de injerto que tengan un equilibrio deseado de capacidad como dispersante y de mejora del índice de viscosidad.

idad. Si bien pueden utilizarse substratos poliolefinicos del exterior de estas gamas y pueden producir copolimeros de injerto que son buenos dispersantes, los productos resultan algo inferiores como mejoradores del indice de viscosidad. - - - - -

5.

También puede utilizarse, como sustrato para el injertado, polipropileno amorfo de un peso molecular medio de viscosidad de unos 10.000 a unos 200.000. Esta clase de substratos proporciona en general dispersantes aceptables pero puede producir copolimeros de injerto que tengan propiedades algo peores como mejoradores del I.V. - - - - -

10.

Preferentemente, el copolimero de injerto comprende un esqueleto o sustrato compuesto por un copolimero de etileno/propileno o por un terpolimero de etileno/propileno/aieno que tenga 2-vinilpiridina injertada en el mismo. -

15.

La invención proporciona en particular un método para la preparación de los copolimeros de injerto que permite la incorporación de monómero polar que contiene nitrógeno en el sustrato o esqueleto hidrocarbúrico sin un complicado esquema de preparación. - - - - -

20.

Los copolimeros olefinicos han sido preparados por (1) copolimerización directa de los monómeros, (2) modificación química del esqueleto polimérico ó (3) injertado en substratos oxidados y degradados. En contraposición con ello, esta invención proporciona un procedimiento para la preparación de copolimeros de injerto que comprende formar una mez

25.

5. cia líquida de (a) polímero hidrocarbúrico, (b) monómero polar que contiene nitrógeno y (c) iniciador de radicales libres, bajo condiciones de temperatura que impidan la descomposición del iniciador, y aumentar luego la temperatura para descomponer el iniciador. - - - - -

10. El procedimiento puede realizarse sin disolvente, si el sustrato tiene una viscosidad en fusión suficientemente baja a la temperatura del injertado, pero preferentemente la mezcla incluye disolvente. Los componentes deben ser solubles en el disolvente. Puede utilizarse cualquier hidrocarburo alifático o aromático, incluyendo aceite mineral; sin embargo, se prefieren hidrocarburos aromáticos halogenados, tales como clorobenceno y o-diclorobenceno. El diclorobenceno es el disolvente más preferido. - - - - -

15. Convenientemente, el procedimiento comprende las etapas de (1) disolver o dispersar polímero hidrocarbúrico en disolvente, (2) disolver o dispersar monómero polar que contiene nitrógeno en la mezcla formada por la etapa (1), (3) disolver o dispersar iniciador de radicales libres en la mezcla formada por la etapa (2), bajo condiciones de temperatura que impidan la descomposición del iniciador, (4) formar una mezcla homogénea de los reaccionantes y (5) aumentar la temperatura para descomponer el iniciador y formar copolímero de injerto. - - - - -

20.

25. A título de ilustración de la presente invención, en la preparación del copolímero de injerto utilizando, por ejemplo, 2-vinilpiridina y un esqueleto polimérico de etilo

- no/propileno, el copolímero de etileno/propileno se disuelve primero en diclorobenceno a una temperatura de unos 90°C a unos 150°C, hasta que se obtiene una mezcla o disolución uniforme del copolímero de etileno/propileno o esqueleto polimérico gomoso, mientras se agita constantemente.
5. La temperatura de la disolución o mezcla homogénea se baja entonces hasta unos 80°C, después de lo cual se añade 2-vinilpiridina a la mezcla de diclorobenceno y copolímero de etileno-propileno. Se añade también, a 80°C, un iniciador a alta temperatura, tal como perbenzoato de t-butilo. A esta temperatura no tiene lugar descomposición del iniciador y el monómero, el iniciador y la goma se agitan y mezclan hasta que se obtiene una disolución uniforme de todos los componentes. Típicamente, el copolímero o goma de etileno/propileno se añade a una concentración de unos 20-30% en peso (basado en el disolvente). El monómero, en este caso la 2-vinilpiridina, puede añadirse a una concentración de unos 1 a unos 15% o más en peso y preferentemente de unos 10% en peso basado en el copolímero de etileno/propileno.
10. El iniciador se añade a una concentración de unos 1/2% a unos 2% o más en peso y preferentemente de unos 1% basado en el copolímero de etileno/propileno. Mientras se agita, la temperatura se eleva gradualmente a entre unos 120° y unos 140°C para activar el iniciador o catalizador y la temperatura se mantiene dentro de esta gama durante unas 1 a 2 horas, tiempo en el cual la reacción acaba prácticamente. La gama general preferida de temperaturas es de unos 80-150°C. El copolímero de injerto poliolefínico acabado contiene típicamente de unos 1 a unos 10% en peso de monómero
- 15.
- 20.
- 25.

que contiene nitrógeno, preferentemente de unos 2 a unos 6% en peso y, más preferentemente aún, unos 3% en peso de monómero que contiene nitrógeno, tal como 2-vinilpiridina.

5. Preferentemente, se forma una mezcla íntima de reaccionantes antes de la iniciación para minimizar la formación de homopolímero y maximizar la eficacia de injertado, es decir el porcentaje de polímero hidrocarbúrico que tiene el monómero polar injertado en el mismo. - - - - -

10. En tal preparación puede utilizarse como catalizador cualquier fuente de radicales libres capaces de retirar hidrógeno. Los ejemplos incluyen éteres de alquilperóxido, alquilperóxidos, alquilhidroperóxidos, diacilperóxidos, per octato de t-butilo, di-t-butilperóxido, t-butilhidroperóxido, hidroperóxido de cumeno y peróxido de benzofilo. El iniciador preferido es el perbenzoato de t-butilo. - - - - -

15. Si bien la gama preferida de temperaturas para la reacción de injertado es de unos 30 a unos 150°C, los entendidos en la técnica comprenderán que la temperatura es en parte función del iniciador elegido. La reacción puede tener lugar dentro de una amplia gama de temperaturas, por ejemplo de unos 50° a unos 250°C, en tanto se tenga cuidado de elegir un iniciador apropiado. En el método preferido de injertado, la elección del iniciador y de la temperatura debe realizarse de modo que no se produzcan radicales durante la formación de la mezcla íntima de reaccionantes sino sólo después de que se aumenta la temperatura de la mezcla de reacción. - - - - -

20. - - - - -

25. - - - - -

Cuando los mejoradores del índice de viscosidad se someten a los severos esfuerzos mecánicos del equipo de trabajo, los polímeros pueden degradarse, disminuyendo así la favorable influencia que ejercen tales aditivos sobre las propiedades de viscosidad-temperatura del lubricante.

5. Esta tendencia de los polímeros a degradarse mecánicamente en servicio se mide con la denominada "estabilidad a la cizalladura". La capacidad de los mejoradores del índice de viscosidad para resistir degradación mecánica con el uso de

10. pende de cierto número de factores pero desde luego el peso molecular es de la mayor importancia. Un polímero de peso molecular muy alto, aunque imparta inicialmente un elevado control eficaz de las propiedades de viscosidad-temperatura será degradado muy substancialmente en servicio y perderá

15. así mucho o incluso casi todo su efecto. - - - - -

Los copolímeros de injerto derivados directamente del procedimiento de esta invención pueden tener un peso mo-  
lecular demasiado alto para el uso óptimo como mejoradores del I.V., es decir que pueden tener mala estabilidad a la

20. cizalladura. Esto resulta en parte de la tecnología y de los procesos de fabricación que se emplean en la industria de la goma o caucho, en particular por los fabricantes de copolí-  
meros y terpolímeros de etileno/propileno. Tales polímeros se realizan usualmente con un peso molecular muy elevado, a

25. fin de que los productos sean sólidos relativamente duros. Cuando estas gomas o cauchos se preparan con pesos molecula-  
res apropiados para el uso como mejoradores del I.V., los polímeros son sólidos muy pegajosos que fluyen o "gotean" in

oluso a temperaturas ambiente. Aunque existe tecnología para procesar estos pesos moleculares inferiores, ésta requiere una manipulación especial, un procesado más lento y, por ello, costes algo mayores. Por lo tanto, cuando se utilizan cauchos o gomas convencionales de etileno/propileno en el procedimiento de esta invención, los productos pueden tener un peso molecular demasiado alto para proporcionar una aceptable estabilidad a la cizalladura. - - - - -

5.

10. Durante la reacción de injertado, tiene lugar un notable espesamiento y la valoración del copolímero de injerto indica que tiene lugar deterioro de la estabilidad a la cizalladura durante la reacción de injertado. Esto resulta muy probablemente de la reticulación que tiene lugar como parte de la reacción. Aunque es posible eliminar esta reticulación, los productos así preparados son, de manera general, dispersantes inferiores a los preparados según el procedimiento de esta invención, en el que se permite que tenga lugar una cantidad controlada de reticulación. Por lo tanto, parece ser por lo menos en algún grado inherente al procedimiento de injertado de esta invención que, a fin de obtener una óptima capacidad de dispersión, sea necesario cierto compromiso con la estabilidad a la cizalladura. - -

15.

20.

25. Se dispone fácilmente de medios para hacer bajar el peso molecular dentro de la gama deseada, o sea hasta el punto en que la estabilidad a la cizalladura sea buena. Ello requiere sólo degradación mecánica o térmica del polímero hidrocarbúrico antes de injertado, o del copolímero de

injerto, para ajustar el peso molecular a la gama preferida. Preferentemente el peso molecular se reduce degradando el copolímero de injerto. Se estima que si bien los productos de la reacción de injertado pueden tener una gama de peso molecular de hasta unos 300.000, la gama deseada para el mejorador del I.V. dispersante es de unos 30.000 a unos 80.000. - - - - -

Es aceptable cualquier medio conveniente de degradación, tal como el uso de una bomba de engranajes o una extrusora, pero es muy preferible la homogenización. En tal proceso el polímero es forzado a alta presión a través de un dispositivo de homogenización que utiliza válvulas de paso y estrechos orificios diseñados de formas variables. Tal dispositivo puede generar regímenes de cizalladura de unos  $5.000 \text{ seg}^{-1}$  y, más preferentemente de entre unos 10.000 y unos 1.000.000  $\text{seg}^{-1}$ . Pueden emplearse dispositivos comerciales, tales como los procedentes de la Wanton-Gaulin Manufacturing Company o sus modificaciones. Tal equipo puede hacerse trabajar a presiones de hasta unas 20.000 psi (aprox.,  $1.400 \text{ kg/cm}^2$ ), por ejemplo de 4.000 a 20.000 psi (aprox., 280 a  $1.400 \text{ kg/cm}^2$ ), para generar los necesarios esfuerzos de cizalladura. El proceso de homogenización puede emplearse ya sea de un modo intermitente o continuo, según el grado de degradación deseado. - - - - -

Los productos homogenizados pueden ser espesantes más eficaces que los copolímeros de etileno/propileno no dispersantes disponibles comercialmente. Por lo tanto, los

5. , productos preparados según esta invención, cuando se utiliza también homogenización, pueden poseer no sólo superiores características de dispersión sino también un equilibrio sobresaliente de capacidad de espesamiento/estabilidad a la cizalladura. - - - - -

10. En una realización de la presente invención se provee a la preparación de un lubricante o combustible por medio de la disolución o dispersión, en un lubricante o combustible líquido natural o sintético, de un copolímero de injerto preparado según la invención. - - - - -

15. Los copolímeros de injerto pueden utilizarse en una gran variedad de combustibles y lubricantes. Son principalmente de utilidad en lubricantes, en donde son valiosas tanto su capacidad de dispersión como su influencia en el control de la viscosidad-temperatura. Las materias básicas lubricantes apropiadas incluyen aceites de origen tanto mineral (petróleo) como sintético. Los aceites pueden variar de viscosidad desde los aceites para husos a los aceites para motores y para engranajes. Los fluidos sintéticos adecuados incluyen ésteres, tales como adipato de dialquilo, sebacato de dialquilo o acelato de dialquilo, triésteres de trimetilolpropano, tetraésteres de pentaeritritol, ésteres de polialquilenglicol, ésteres fosfato o hidrocarburos sintetizados de los tipos poli-alfa-olefina o alquilbenceno.

20. Las aplicaciones típicas incluyen fluidos hidráulicos, fluidos para transmisiones automáticas, aceites para cárteres de automóviles, aceites para engranajes y grasas. - - - -

25.

Así, se proveen lubricantes que comprenden una cantidad principal de aceite lubricante mineral o sintético y de 0,1 por ciento a 5,0 por ciento en peso de copolímero de injerto preparado según la invención. - - - - -

5. Preferentemente, los lubricantes contienen de 0,3% a 2,0% en peso y más preferentemente de 0,6 a 1,5% en peso de los copolímeros de injerto. - - - - -

10. Los copolímeros de injerto son usualmente sólidos gomosos y pueden prepararse como una composición aditiva concentrada para lubricantes o combustibles que comprende lubricante o combustible y/o disolvente adecuados para la adición o la disolución con dicho lubricante o combustible y de 7 a 15 por ciento en peso de copolímero de injerto preparado según la invención. - - - - -

15. De manera general, los copolímeros de injerto pueden utilizarse en combustibles hidrocarbúricos pero los combustibles adecuados pueden contener otros elementos, tales como oxígeno. Los copolímeros de injerto pueden utilizarse en pequeñas cantidades en los combustibles de calefacción doméstica, combustibles diesel y combustibles para aviación a reacción. Una realización de la invención proporciona un combustible que comprende una cantidad principal de un combustible hidrocarbúrico destilado, que comprende una cantidad principal de un combustible básico hidrocarbúrico que destila dentro de la gama de destilación de las gasolinas, y disuelta o dispersada en el mismo una cantidad menor de un copolímero de injerto preparado según la inven-
- 20.
- 25.

ción. -----

Las propiedades dispersantes de los copolímeros de injerto pueden utilizarse en combustibles y de manera general se utilizarán dosis más bajas que en los lubricantes, por ejemplo de 0,001% a 0,1% en peso. -----

5.

Los lubricantes o combustibles o aditivos para los mismos preparados según la invención pueden contener uno o más de los siguientes aditivos convencionales y por ello los copolímeros de injerto pueden utilizarse solos o incorporados en un aditivo de combustible o lubricante para varios fines: -----

10.

Agentes antidetonantes,

Agentes antioxidantes,

Aceleradores del encendido,

15.

Mejoradores de la combustión,

Mejoradores de la potencia,

Facilitadores del arranque en frío,

Inhibidores del autoencendido,

Antioxidantes,

20.

Inhibidores de gomas,

Inhibidores de corrosión,

Inhibidores del lodo,

Estabilizantes del color,

25.

Detergentes, incluyendo detergentes para inyectores y carburadores,

Desactivadores de metales,

Estabilizantes,

- Estabilizantes a altas temperaturas,
- Dispersantes,
- Estabilizantes de tetraetilplomo,
- Estabilizantes de carbonilos metálicos,
- 5. Agentes superficialmente activos,
- Modificadores o impeditores de depósitos,
- Inhibidores de barnices,
- Lubricantes de la parte superior del cilindro,
- Barredores,
- 10. Disminuidores del aumento requerido de octanos,
- Inhibidores del encendido superficial,
- Inhibidores del ensucio de las bujías,
- Tintes,
- Inhibidores de la espuma,
- 15. Aditivos de control de los depósitos en el sistema de aspiración,
- Mejoradores de la volatilidad y la solubilidad,
- Inhibidores del olor,
- Agentes ocultantes del olor,
- 20. Agentes anticongelantes,
- Agentes decolorantes,
- Odorantes,
- Marcadores de identificación,
- Disminuidores del punto de congelación,
- 25. Supresoras de la inflamabilidad.

Así, los lubricantes y aditivos que contienen los copolímeros de injerto preparados según esta invención pueden también incluir otros aditivos para proporcionar mayor capacidad de dispersión, control de viscosidad-temperatura,

- disminución del punto de descongelación, detergencia a alta temperatura, inhibición de la oxidación, capacidad de anti desgaste, antioxidación, capacidad para resistir presiones extremadas, modificación de la fricción, capacidad de anti espumación o tinte. Por ello, puede utilizarse, con los
5. productos preparados según esta invención, compuestos tales como succinimidas o ésteres basados en polibuteno, polibutenos fosfosulfurados, poliacrilatos o polimetacrilatos, poliisobutileno, copolímeros o terpolímeros de etileno/propileno, estireno-butadieno o estireno-isopreno hidrogenados,
10. copolímeros que contienen metacrilato de N-vinilpirrolidona o dimetilaminoetilo con metacrilatos, poliésteres de estireno, copolímeros u oligómeros de etileno-acetato de vinilo, polímeros o copolímeros de dialquilmumarato, copolímeros u
15. oligómeros de estireno-anhídrido maleico esterificados, condensados de cera hidrocarbúrica-naftaleno del tipo Friedel-Crafts, hidrocarburos clorados, sulfonatos de alcalinotérreos, fenatos, salicilatos o sulfuros de fenatos, alquilnaftalensulfonatos de alcalinotérreos, dialquilditiofosfatos o diaril
20. ditiofosfatos de zinc u otros metales, ditiocarbamatos de zinc, cadmio, plomo, molibdeno u otros metales, ésteres o terpenos sulfurados o fosfosulfurados, fenoles quelados, fenotiacina o fenotiacinas alquilizadas, naftilaminas, fenilendiaminas, disulfuro de dibencilo, diisobutileno o triisobutileno sulfurado, trialquil o triarilfosfitos, fosfato de
25. tricresilo o polímeros de silicona. - - - - -

DESCRIPCION DE LOS PROCESOS DE ENSAYO DE LA CAPACIDAD DE DISPERSION

A. Ensayo de asfaltos

Un método para determinar la actividad de dispersión de cualquier polímero dado se basa en la capacidad del polímero para dispersar asfaltenos en un aceite mineral típico. Los asfaltenos se obtienen por oxidación de un aceite nafténico con aire, bajo la influencia de trazas de sal de hierro tal como naftenato férrico, como catalizador. La oxidación se realiza deseablemente a 175°C durante aproximadamente 72 horas haciendo pasar una corriente de aire a través de un aceite nafténico para formar un lodo que puede separarse por centrifugación. El lodo se libera de aceite (extrayéndolo con pentano). Se toma entonces con cloroformo y la disolución resultante se ajusta a un contenido de sólidos de unos 2% (peso por volumen). - - - - -

15. Cuando debe examinarse un polímero por lo que se refiere a su actividad de dispersión, se disuelve en un aceite normalizado, tal como un aceite neutro 100 extraído con disolvente. Pueden prepararse mezclas de modo que contengan porcentajes variables, de unos 2% a unos 0,01% o incluso inferiores, de polímero en aceite. - - - - -

20. Una muestra de 10 ml de una mezcla se trata con 2 ml de la disolución normalizada de asfaltenos en cloroformo. La muestra y el reaccionante se mezclan cuidadosamente en un tubo de ensayo y el tubo se coloca en una estufa de tiro forzado a 90°C o a 150°C durante dos horas para eliminar el material volátil. El tubo se deja entonces enfriar y se anota el aspecto de la muestra. - - - - -

25. Si el polímero tiene actividad de dispersión, el

aceite aparecerá claro aunque coloreado. - - - - -

5. La experiencia ha demostrado que, a menos que el polímero presente actividad de dispersión, a concentraciones inferiores a unos 2% en el anterior ensayo, no logrará mejorar la limpieza de las piezas del motor en los ensayos reales con motores. - - - - -

B. Ensayo V-C secuencial

10. El V-C secuencial describe un proceso de ensayo con motores que valora el aceite del motor del cárter con respecto a los depósitos de lodos y barnices producidos por el funcionamiento del motor bajo una combinación de temperaturas bajas y medias. Este ensayo también indica la capacidad del aceite para mantener limpias y en buen funcionamiento a las válvulas de ventilación positiva (VVP) del cárter. -

15. Resumen del ensayo

20. Este ensayo utiliza el "Sequence V-C Oil Test Engine and Parts Kit", 302 C.I.D., V-8, obtenido de la Ford Motor Company. El motor de ensayo se desmonta completamente, se limpia y se vuelve a montar de una manera especificada. Entonces se ensaya en un banco de ensayos dinámicos provisto de accesorios apropiados para controlar la velocidad, la carga y otras condiciones. Se hace funcionar, con un combustible MS-08 certificado, en tres etapas. Durante la etapa 1, el motor se hace funcionar durante 120 minutos

25. con una elevada producción de potencia, con temperaturas

moderadas de aceite y de agua y con una relación pobre de aire/combustible (A/C). La etapa 2 actúa durante otros 75 minutos a mayores temperaturas de aceite y de agua. Durante la etapa 3, el motor se hace trabajar durante 45 minutos a bajas RPM, con temperaturas de aceite y de agua bajas y con una rica A/C. Se realizan, cada día, cuatro ciclos de cuatro horas de duración cada uno, hasta que se acumulan 48 ciclos (192 horas de trabajo del motor). - - - - -

Al final del ensayo, el motor se desmonta completamente para determinar el grado de desgaste, los lodos, los barnices y los depósitos en las válvulas. Además, se determinan la obstrucción de la válvula VVP, los anillos de aceite y el filtro de aceite. El ensayo valora las características dispersantes del lodo de un lubricante bajo condiciones de trabajo a temperaturas bajas y medias. El motor de ensayo se hace trabajar bajo las condiciones descritas en la publicación técnica especial de la ASTM Nº 315F, publicada por la American Society of Testing Materials, 1916 Race Street, Filadelfia, 3, Pa. - - - - -

En toda la memoria, incluyendo la descripción, ejemplos y reivindicaciones, todas las partes y porcentajes lo son en peso, a menos que se indique de otra forma. Se señala además que  $^{\circ}\text{C} = (^{\circ}\text{F} - 32) 5/9$ . - - - - -

EJEMPLO 1

A. Preparación de un copolímero de injerto de 2-vinilpiridina en etileno/propileno

- Se introdujo o-diclorobenceno, 675 g, en un matraz de 5 l limpio, barrido con nitrógeno y calentado a 100°C bajo nitrógeno. Una muestra de 60/40 mol. % de copolímero de etileno/propileno se cortó a pequeños trozos y se añadió al disolvente. Se añadieron al diclorobenceno un total de 225 g del polímero hidrocarbónico. Después de obtener una disolución homogénea, se enfrió el contenido del matraz a 80°C y se añadieron al matraz 22,5 g de 2-vinilpiridina comercial. Cuando el mezclado estuvo acabado, se añadieron al matraz 1,32 g de perbenzoato de t-butilo al 85%. La temperatura se mantuvo a 80°C durante media hora para acabar el mezclado y entonces se elevó a 140°C en un período de media hora. Después de un período de mantenimiento de 40 minutos, se añadieron otros 1,32 g de peréster. La disolución se mantuvo a 140°C durante una hora y entonces se añadieron 1.720 g de aceite mineral refinado disolvente neutro 100. La disolución de productos se separó entonces del disolvente y del monómero no reaccionado al vacío, manteniendo durante una hora condiciones finales de 0,5 mm Hg. y 150°C. Entonces el producto se diluyó adicionalmente con 305 g de aceite neutro 100, produciendo un concentrado que contenía 10,4% de copolímero de injerto. - - - - -
5. se añadió al disolvente. Se añadieron al diclorobenceno un total de 225 g del polímero hidrocarbónico. Después de obtener una disolución homogénea, se enfrió el contenido del matraz a 80°C y se añadieron al matraz 22,5 g de 2-vinilpiridina comercial. Cuando el mezclado estuvo acabado, se añadieron al matraz 1,32 g de perbenzoato de t-butilo al 85%. La temperatura se mantuvo a 80°C durante media hora para acabar el mezclado y entonces se elevó a 140°C en un período de media hora. Después de un período de mantenimiento de 40 minutos, se añadieron otros 1,32 g de peréster. La disolución se mantuvo a 140°C durante una hora y entonces se añadieron 1.720 g de aceite mineral refinado disolvente neutro 100. La disolución de productos se separó entonces del disolvente y del monómero no reaccionado al vacío, manteniendo durante una hora condiciones finales de 0,5 mm Hg. y 150°C. Entonces el producto se diluyó adicionalmente con 305 g de aceite neutro 100, produciendo un concentrado que contenía 10,4% de copolímero de injerto. - - - - -
10. se añadieron al matraz 1,32 g de perbenzoato de t-butilo al 85%. La temperatura se mantuvo a 80°C durante media hora para acabar el mezclado y entonces se elevó a 140°C en un período de media hora. Después de un período de mantenimiento de 40 minutos, se añadieron otros 1,32 g de peréster. La disolución se mantuvo a 140°C durante una hora y entonces se añadieron 1.720 g de aceite mineral refinado disolvente neutro 100. La disolución de productos se separó entonces del disolvente y del monómero no reaccionado al vacío, manteniendo durante una hora condiciones finales de 0,5 mm Hg. y 150°C. Entonces el producto se diluyó adicionalmente con 305 g de aceite neutro 100, produciendo un concentrado que contenía 10,4% de copolímero de injerto. - - - - -
15. La disolución se mantuvo a 140°C durante una hora y entonces se añadieron 1.720 g de aceite mineral refinado disolvente neutro 100. La disolución de productos se separó entonces del disolvente y del monómero no reaccionado al vacío, manteniendo durante una hora condiciones finales de 0,5 mm Hg. y 150°C. Entonces el producto se diluyó adicionalmente con 305 g de aceite neutro 100, produciendo un concentrado que contenía 10,4% de copolímero de injerto. - - - - -
20. Entonces el producto se diluyó adicionalmente con 305 g de aceite neutro 100, produciendo un concentrado que contenía 10,4% de copolímero de injerto. - - - - -

- Se aisló una muestra del copolímero de injerto por diálisis y se halló que contenía 0,41% de nitrógeno por análisis de Kjeldahl. El contenido de nitrógeno titulable resultó ser de 0,40%. - - - - -
25. Se aisló una muestra del copolímero de injerto por diálisis y se halló que contenía 0,41% de nitrógeno por análisis de Kjeldahl. El contenido de nitrógeno titulable resultó ser de 0,40%. - - - - -

B. Datos de mezclado

Se preparó una mezcla de aceite para cárter de motor utilizando la formulación indicada a continuación: -

Formulación B

- 5. 8,10% del concentrado de aceite del producto copolimérico de injerto del punto A anterior,
- 0,50% de disminuidor del punto de descongelación,
- 2,00% de dispersante exento de cenizas, a base de succinimida polibuteno,
- 10. 2,00% de sulfonato magnésico sobrepasado (400 TEN),
- 1,50% de dialquilditiofosfato de zinc,
- 38,65% de aceite neutro 100,
- 47,24% de aceite neutro 200,
- 0,01% de disolución de siliconas antiespumante.

15. Las propiedades viscosimétricas de la anterior mezcla se comparan a continuación con las del material de base tratado con aditivos sin mejorador de I.V. y demuestran que el copolímero de injerto de A puede utilizarse para formular un aceite 10W40 de calidad, para cárteres. - -

	<u>Mezcla tratado con polímero (formulación B)</u>	<u>Aceite básico más todos los aditivos excepto el copolímero de injerto</u>
cst., 350°F	4,18	1,89
cst., 210°F	15,03	5,84
cst., 100°F	110,04	36,93
p., 0°F	20,8	16,1
IV (ASTM D-2270-74)	152	110

C. Ensayos de capacidad de dispersión

1. Ensayo de asfaltenos

5. En el ensayo normal de asfaltenos, 0,0625% del copolímero de injerto de A dispersó 0,4% de asfaltenos a 150°C. El copolímero de etileno/propileno de partida no dispersará los asfaltenos ni a una concentración de polímero del 2%. - - - - -

2. Ensayo V-C secuencial

10. Se realizó también un ensayo V-C secuencial con la formulación B (véase la parte B anterior). Los resultados de ensayo se dan a continuación junto con las especificaciones requeridas para cumplir con la clasificación de servicio SE del American Petroleum Institute. Se dan también los resultados de ensayo con un copolímero de injerto de 2-vinil piridina en etileno/propileno pobre en la misma composición  
15. aditiva utilizada para B (véase la siguiente columna 2). Este copolímero, preparado durante un experimento fracasado de injertado, contenía sólo 0,08% de nitrógeno según Kjeldahl y puede considerarse un caso básico. La tercera  
20. columna indica los resultados de un dispersante a base de copolímero de metacrilato, ampliamente utilizado. Obsérvese que la actividad de dispersión del copolímero de injerto de A utilizado en la formulación B anterior es substancialmente superior a la del polimetacrilato comercial incluso aunque se utiliza el copolímero A de injerto a sólo 25% de la  
25. dosis de tratamiento del producto comercial. - - - - -

TABLA I

Resultados del ensayo V-G secuencial, 192 h

	(Columna 1)	(Columna 2)	(Columna 3)	(Columna 4)
	Formulación B	Caso básico no dispersante	Dispersante comercial de polimetacrilato	Espec. SE
% Polímero	0,84	0,96	3,3	---
Media de valoración de los <u>10</u> '	9,3	4,2	7,1	8,5, min.
Media de valoración de barnices <u>1</u>	8,4	7,8	7,9	8,0, min.
Valoración de los barnices en la faldilla del pistón <u>1</u>	8,2	7,5	7,4	7,9, min.
% de obstrucción de los anillos de aceite	0	0	0	5, max.
% de obstrucción del filtro de aceite	0	0	0	5, max.

<sup>1</sup>10 = limpio

EJEMPLO 2

El concentrado de aceite del copolímero A de injerto del Ejemplo 1 se homogenizó a 3.000 psi (aprox., 560 kg/cm<sup>2</sup>) en un homogenizador Mantón-Gaulin, de tamaño de laboratorio, modelo 15M-8TA. Una porción del copolímero A de injerto se extrajo después de una sola pasada (producto de

signado con II-A), mientras que el resto se recirculó por dos pasadas más (producto designado con II-B). La capacidad de dispersión de asfaltanos de los productos de copolímero de injerto no cambió durante la homogenización. - - - - -

5. La valoración de la estabilidad a la cizalladura de los productos se realizó preparando formulaciones 10W40 típicas. Un aceite de base 6,0 cSt. se espesó a 15,0 cSt. a 210°F. Los lubricantes se degradaron en un oscilador sónico, como en el método de ensayo descrito en el ASTM D-2603.
10. De estos resultados es posible predecir la degradación de la viscosidad que tendrá lugar después de 2.000 millas (aprox., 3200 km) de servicio en el cárter del motor de un automóvil. La comparación de la estabilidad a la cizalladura de estos productos homogenizados con la de polimetacrilato comercial y un copolímero de etileno/propileno no dispersante comercial se indica a continuación en la Tabla II. - -
- 15.

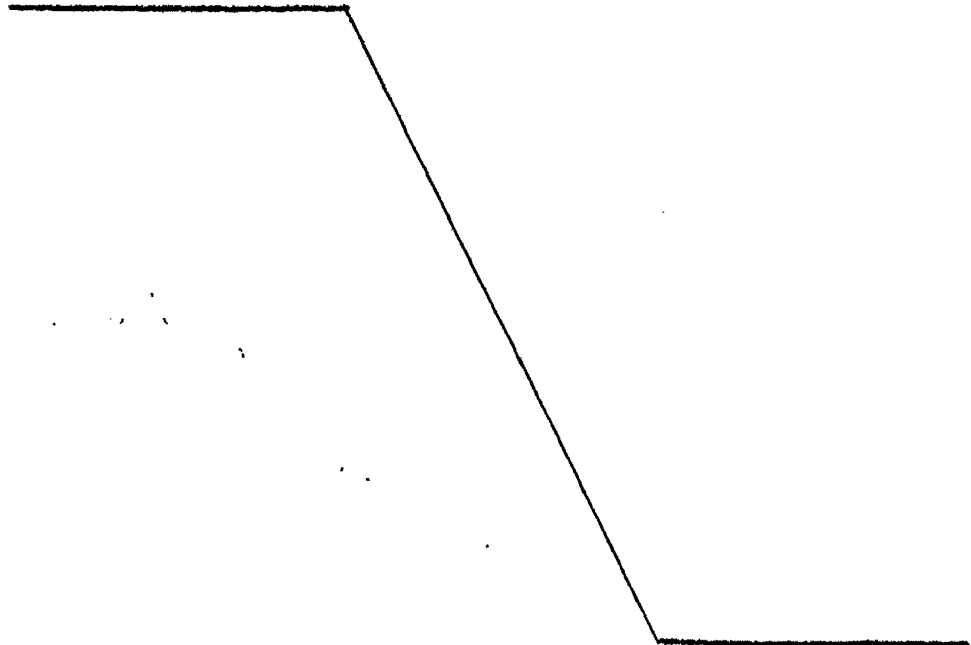


TABLA II

Estabilidad a la cizalladura de los copolímeros de injerto homogenizados

	<u>% de polímero para espesar a 15,0 cSt. a 210°F</u>	<u>Viscosidad prevista después de 2.000 mi- llas de funciona- miento en carretera, cSt. a 210°F</u>
Producto de copolímero de injerto del anterior Ejemplo IA	0,94	12,1
Polimetacrilato comercial A	3,10	12,1
Producto de copolímero de injerto de II-A anterior	0,88	13,2
Etileno-propileno comercial	1,27	13,2
Polimetacrilato comercial B	3,40	13,2
Copolímero de injerto de II-B anterior	1,00	13,9
Polimetacrilato comercial B	4,10	13,9

5. Obsérvese que la eficacia del espesamiento de los copolímeros de injerto es drásticamente superior a la de los polimetacrilatos comerciales. Lo que es más importante, el producto de II-A, preparado por homogenización requiere aproximadamente 30% menos de polímero, para un espesamiento/estabilidad a la cizalladura equivalentes, que el copolímero de etileno/propileno no dispersante comercial. - - - - -

Como los copolímeros de etileno/propileno no disminuyen por naturaleza los puntos de descongelación como lo

hacen algunos polimetacrilatos y de hecho en algunos casos se interfieren realmente con la función de los disminuidores del punto de descongelación auxiliares, la utilidad comercial determina que se muestre que pueden impartirse buenas propiedades a baja temperatura a los productos preparados y utilizados según esta invención. Esto se ilustra en la Tabla III. -----

TABLA III

Propiedades a baja temperatura de los copolímeros de injerto de punto de descongelación disminuido

Aceite de base	Disminuidor del punto de descongelación		Punto de descongelación ASTM, 9F	Viscosidad Brookfield c.p. a -20°F
	Identidad (comercial)	% peso (en aceite)		
1	a	1,0	-40	42.250
2	b	0,5	-40	42.250
3	c	0,5	inferior -50	49.000
4	a	1,0	-35	42.500
5	a	1,0	-35	36.600

<sup>1</sup>Todos los aceites contienen 1,1% (base polimérica) del producto de II-B, correspondiente a la dosis polimérica en una formulación 10W50. -----

Estos datos se consideran totalmente aceptables para lubricantes 10W50 del cárter del motor de automóviles.

EJEMPLO 3

En un matraz de 500 ml y 3 cuellos, con un termó

- metro, agitador en c, un condensador de reflujo y una entrada de  $N_2$ , se introdujeron 120 g de benceno. El benceno se calentó a  $80^\circ C$  y se añadieron 30,0 g de un copolímero de etileno/propileno 60/40 mol.% en forma de pequeños tacos.
5. El calentamiento y la agitación se prosiguieron hasta que el polímero se hubo disuelto (unas 6 h) y entonces se añadieron 3,0 g de 2-vinilpiridina y la temperatura de la disolución se bajó a  $60^\circ C$ . En este momento, se realizó la primera adición de disolución de iniciador en benceno, diciclo
10. hexilperoxidicarbonato, 0,30 g, disuelto en 0,70 g de benceno, en una cantidad de 0,20 g. A intervalos de 15 minutos, se añadió la disolución iniciadora restante en cantidades de 0,20 g hasta un total de 5 adiciones de catalizador en un período de 1 h. La mezcla de reacción se calentó durante
15. otras 4 h y entonces se añadieron 170 g de aceite 100 N y el benceno se eliminó por destilación a presión atmosférica. El monómero no reaccionado y los otros volátiles se eliminaron por destilación al vacío a 0,5 mm Hg hasta una temperatura de reactor de  $135^\circ C$ . El copolímero de injerto resultan
20. te era capaz de dispersar 0,4% de asfaltenos a  $150^\circ C$  cuando se utilizaba a una concentración de 0,0625%. El contenido de nitrógeno del polímero puro era de 0,27%. - - - - -

#### EJEMPLO 4

- Un matraz de 5 litros y 3 cuellos se equipó con
25. un termómetro por medio de una montura de caucho flexible fijada a un adaptador de vidrio esmerilado, un agitador de tipo c montado en un adaptador de vidrio esmerilado por me

5. dio de una pieza postisa de Teflon y un tubo "Y" que contenía un embudo de adición a presión igualada y un condensador con camisa de agua. Encima del condensador se dispuso un tubo de entrada para proporcionar una atmósfera de nitrógeno durante toda la reacción. Se utilizó como fuente térmica una camisa de calentamiento controlada por variac. -

10. Se introdujeron en el matras de reacción 337,5 gramos de un aceite neutro 100 refinado con disolvente. El aceite se calentó con agitación a 120°C, a lo que siguió la adición gradual de 225,0 g de un terpolímero de etileno/propileno de 60% molar de etileno y 40% molar de propileno-diéno, que contenía una pequeña cantidad de diéno (1 a 10% de diéno y más preferentemente 1 a 5% de diéno; en el Ejemplo 4 se utilizó de 1 a 5%). La mezcla se calentó durante 5 horas a 140-160°C. Acabada la solubilización del terpolímero, la temperatura se redujo a 80°C y se añadieron 22,5 g de 2-vinilpiridina durante un período de 10 minutos. La disolución se mantuvo aproximadamente a 80°C durante 1,3 horas y entonces se inyectaron en la mezcla de reacción 1,31 g de perbenzoato de t-butilo comercial. La disolución se agitó durante unos 30 minutos a 80°C a lo que siguió un calentamiento bastante rápido de la disolución a 130°C. Cuando la temperatura alcanzó 130°C se introdujo un incremento adicional de 1,31 g de perbenzoato de t-butilo. La disolución se hizo más viscosa al proseguir la agitación a 140°C durante 50 minutos. La disolución se diluyó entonces aproximadamente hasta 25% de sólidos, basado en el sustrato polimérico, y se agitó durante 3,3 horas a 120-140°C. Se separó
- 15.
- 20.
- 25.

de la disolución la 2-vinilpiridina no reaccionada a 1,5 mm Hg a 130-140°C durante 30 minutos. Se añadió aceite de dilución para llevar los sólidos finales a 10,3% (determinado por diálisis). - - - - -

5. El producto polimérico de injerto (terpolímero de injerto), se analizó por lo que se refiere al contenido de nitrógeno por el método Kjeldahl y por titulación de ácido perclórico/ácido acético, dando 0,53 y 0,57, respectivamente, correspondiente a 4,0 y 4,3% de 2-vinil-piridina en el polímero. La disolución, que contenía 0,0625% de producto terpolimérico de injerto, dispersó completamente 0,4% de ag faltenos a 150°C. Un aceite de base que contenía substancialmente los mismos aditivos que los indicados en la Formula ción B y que tenía una viscosidad de 6,21 cSt. a 210°F y de 38,34 cSt. a 100°F, requirió 1,46% de producto polimérico de injerto puro para dar viscosidades de 14,99 cSt. a 210°F y de 107,2 cSt. a 100°F. - - - - -
- 10.
- 15.

#### EJEMPLO 5

20. Se introdujeron en el matraz de reacción descrito en el Ejemplo 4 250 g de un copolímero de etileno/propileno 60/40% molar y 400 g de aceite neutro 100 refinado con disol vents. La disolución se calentó con agitación a 175-200°C para disolver el polímero en el aceite. La disolución completa tuvo lugar en 3 horas. La temperatura se disminuyó a 76°C y se añadieron 22,5 g de 2-vinilpiridina en un período de 10 minutos. La disolución se agitó a 80°C durante una ho ra para mezclar la 2-vinilpiridina. Al final de la hora se
- 25.

- añadieron 1,45 g de perbenzoato de t-butilo y la disolución se agitó a 80-90°C. Después de 20 minutos, se ajustó la entrada de calor para aumentar la temperatura a 140°C. Cuarenta y cinco minutos después se añadieron a la disolución
5. 125 ml de aceite neutro 100. Después de 2,5 horas de la primera adición de 2-vinilpiridina se realizó otra introducción de perbenzoato de t-butilo (1,45 g). Después de tres minutos de esta adición se añadieron 135 ml de aceite neutro 100 para reducir la viscosidad de la disolución. Se regularon otras adiciones de aceite neutro 100 a las 3 (380 ml) y a las 3,25 horas (500 ml). La disolución se calentó a 150°C y se mantuvo a esta temperatura durante media hora y entonces el monómero no reaccionado se destiló de la disolución, manteniéndose las condiciones finales de 1,5 mm Hg de presión y de 150°C de temperatura durante media hora.
10. Después de la destilación, la disolución se diluyó con aceite neutro 100 hasta un contenido final de sólidos de 3,5%.-
- 15.

- El copolímero de injerto aislado por diálisis se analizó por lo que se refiere al nitrógeno básico por titulación con ácido perclórico/ácido acético, dando un valor de 0,45 correspondiente a la incorporación de 3,4% de 2-vinilpiridina en el polímero. Una disolución que contenía 0,0625% de copolímero de injerto dispersó completamente 0,4% de asfaltos a 150°C. La adición de 0,90% de copolímero de injerto puro al aceite de base del Ejemplo 4 originó una disolución que tenía viscosidades de 14,90 cst. a 210°F y de 103,9 cst. a 100°F. - - - - -
- 20.
- 25.

EJEMPLO 6

- En un matraz de 5 litros y tres cuellos, provisto de agitador, termómetro, embudo de adición y condensador con adaptador fijado para mantener una atmósfera de nitrógeno, se introdujeron 250 g de un terpolímero comercial de etileno/propileno/dieno que tenía un peso molecular apropiado para el uso como mejorador del índice de viscosidad en aceites de motor. Se añadieron entonces 2,7 g de clorobenceno y 141 g de aceite refinado con disolventes, neutro 100.
5. La mezcla se calentó a 140°C y se agitó durante 4 horas, tiempo durante el cual el terpolímero de goma se disolvió y la mezcla se hizo homogénea. La mezcla se enfrió a 80-90°C y se añadieron 25 g de 2-vinilpiridina. La agitación se prosiguió durante 30 minutos para obtener una mezcla homogénea.
10. Se añadió una disolución de 1,45 g de perbenzoato de t-butilo comercial al 85%, en 13,1 g de aceite neutro 100, por medio del embudo de adición en un período de 10 minutos y la agitación se prosiguió durante otra media hora. Entonces la mezcla se calentó a 140°C durante el intervalo de media hora y se mantuvo a esta temperatura durante otros 30 minutos.
15. Se añadió otra disolución de 146 g de perbenzoato de t-butilo en 13,1 g de aceite neutro 100 por medio del embudo de adición, durante un período de 10 minutos, y entonces la mezcla agitada se mantuvo a 140°C durante otros 45 minutos.
20. Se añadieron 1.250 g de aceite neutro 100 y la mezcla se agitó a 140°C hasta que se hizo homogénea. El condensador se adaptó para la destilación al vacío y la presión se redujo lentamente a 1-2 mm Hg y entonces se mantuvo a es
- 25.

te valor durante media hora, mientras se destilaban del ma-  
traz 312 g de una mezcla de clorobenceno y 2-vinilpiridina  
en exceso. Se añadieron otros 333 g de aceite neutro 100 pa-  
ra reducir los sólidos a unos 10%. La mezcla se agitó enton-  
ces hasta que fue homogénea. - - - - -

5. La disolución de producto polimérico (en aceite)  
pesó 2.510 g y contenía 10,6% de sólidos, medidos por diáli-  
sis. La muestra dializada contenía, según titulación, 0,34%  
de nitrógeno que corresponde a 2,6% de 2-vinilpiridina in-  
jertada al sustrato. En el ensayo de asfaltenos, 0,0625%  
10. del copolímero de injerto puro dispersaron 0,4% de asfalte-  
nos a 150°C. El tratamiento del material de base del Ejemplo  
4 con 14,3% de la disolución de producto polimérico (aproxí-  
madamente 10,6% en aceite) de este ejemplo originó un flui-  
do que tenía viscosidades de 15,08 cst. a 210°F y de 109,57  
15. cst. a 100°F. - - - - -

EJEMPLO 7

Se realizó, por medio del método del Ejemplo 1,  
un injerto de 2-vinilpiridina en un terpolímero de etileno/  
propileno/dieno de 60% molar de etileno y 40% molar de pro-  
pileno/dieno que contenía una pequeña cantidad de dieno. El  
20. producto se homogenizó entonces a un peso molecular inferior  
como en el Ejemplo 2 para dar un mejorador del índice de vis-  
cosidad que, cuando se añadió con una concentración de 1,40%  
25. de polímero a un aceite básico, tratado con aditivos, simi-  
lar al utilizado en el Ejemplo 4 y que tenía viscosidades  
de 5,78 cst. a 210°F y de 36,07 cst. a 100°F, originó un

aceite acabado cuyas viscosidades a 210°F y 100°F eran de 15,21 cSt. y 117,65 cSt., respectivamente. El terpolímero de injerto puro contenía 0,48% de N según el análisis de Kjeldahl y 0,0625% de este material dispersaron 0,4% de asfaltenos a 150°C. Un ensayo V-C secuencial en motor del aceite formulado que contenía 1,40% de terpolímero de injerto y sólo 1% de dispersante exento de cenizas a base de sucinimida de polibuteno dio los siguientes resultados después de 192 horas de trabajo. - - - - -

10. Resultados del ensayo V-C secuencial 192 h

Media de lodos	8,1
Media de barnices	7,8
Obstrucción de los anillos de aceite, %	3
15. Obstrucción del filtro de aceite, %	0

La comparación de estos datos con los de la Tabla I indica que este producto formulado tiene un alto nivel de capacidad de dispersión del lodo. - - - - -

EJEMPLO 8

20. Se repitió de nuevo el Ejemplo I pero se substituyó la 2-vinilpiridina por 2-metil-5-vinilpiridina. El producto polimérico aislado por diálisis contenía 0,44% de N según se determinó por titulación con ácido perclórico en un sistema mixto de disolventes de ácido acético/tolueno.
25. Aquí también, 0,0625% de copolímero de injerto puro dispersaron 0,4% de asfaltenos a 150°C. Cuando el aceite básico

tratado con aditivos del Ejemplo 4 se trató con 0,75% de este copolímero de injerto resultó un fluido que tenía viscosidades de 15,09 cSt. a 210°F y de 113,03 cSt. a 100°F. - -

EJEMPLO 9

5. Se calentó clorobenceno, 75 g, a 130°C en un matraz de fondo redondo y 3 cuellos, de 500 ml, provisto de agitador, condensador, termómetro y entrada y salida de nitrógeno. Se añadió al monoclorobenceno un copolímero de etileno-propileno al 60/40% molar, 25 g. Cuando la disolución pareció homogénea, la temperatura se llevó a 120°C y se controló a este valor. Se disolvió peroxoato de t-butilo, 0,25 g, en 4 ml de clorobenceno. Se añadió 1 ml de esta disolución a la disolución polimérica. Después de 6 minutos, se añadieron 2,5 g N-vinilpirrolidona en un período de dos minutos. Se añadieron tres incrementos adicionales de iniciador a intervalos de 20 minutos. Tres horas después de la inyección inicial de iniciador se añadieron al matraz 225 g de aceite mineral refinado con disolventes neutro 100. El producto se separó entonces del disolvente y del monómero residual con condiciones finales de 150°C y 4 mm Hg de presión mantenidas durante treinta minutos. El aceite básico del Ejemplo 4 se espesó a 15,0 cSt. a 210°F por medio de 1,0% de este polímero; 0,25% del copolímero de injerto dispersaron 0,4% de asfaltenos a 90°C. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.

25.

EJEMPLO 10

Se introdujo 0-diclorobenceno, 100 g, en el aparato

- to del Ejemplo 9, junto con 33 g de un copolímero de etileno/propileno 60/40% molar. La mezcla se calentó a 90°C bajo N<sub>2</sub> y se agitó para obtener una disolución homogénea. Se disolvieron 0,33 g de peroxoato de t-butilo, en 4 ml de o-diclorobenceno. La disolución polimérica se calentó a 120°C y se controló a esta temperatura; se añadió entonces 1 ml de la disolución de iniciador a la disolución polimérica. Cinco minutos después se añadieron a la disolución 3,3 g de metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo. Se añadieron tres incrementos adicionales de iniciador a intervalos de veinte minutos. Tres horas después de la inyección inicial de iniciador se añadieron al matraz 200 g de aceite mineral. El producto se separó de disolvente y de monómero residual con condiciones finales de 150°C y 1 mm Hg de presión mantenidas durante treinta minutos. Se añadieron 97 g adicionales de aceite a la disolución para llevar el contenido final de sólidos a 10%. La adición de 8,75% de la disolución de producto al aceite básico del Ejemplo 4 proporcionó un aceite acabado que tenía una viscosidad de 15,15 cst. a 210°F y de 111,8 cst. a 100°F. En el ensayo de la capacidad de dispersión de asfaltenos, se observó que 0,125% de copolímero de injerto puro, aislado por diálisis, dispersaban 0,4% de asfaltenos a 90°C. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

#### EJEMPLO 11

25. Se introdujeron 750 g de o-diclorobenceno en un matraz de 5 litros, limpio y barrido con nitrógeno, y se calentó a 100°C bajo nitrógeno. Se añadieron al dicloroben

- ceno un total de 500 g de copolímero de estireno-butadieno hidrogenado comercial que contenía 40 moles % de estireno y 60 moles % de butadieno y que tenía un peso molecular adecuado para el uso como mejorador del índice de viscosidad.
5. La mezcla se agitó a 100°C hasta que se obtuvo una disolución homogénea. El contenido del matraz se enfrió entonces a 80°C y se añadieron al matraz 50,0 g de 2-vinilpiridina. Cuando la mezcla estuvo acabada, se añadieron al matraz 2,94 g de perbenzoato de t-butilo de calidad comercial. La
10. temperatura se mantuvo a 80°C durante un período de media hora. Después de un período de reposo de 40 minutos, se añadieron otros 2,95 g de iniciador. La disolución se mantuvo a 140°C durante una hora después de la última adición de iniciador y luego se añadieron 1.683 g de aceite neutro 100.
15. La disolución de producto se separó entonces al vacío de los volátiles con condiciones finales de 0,5 mm Hg de presión y 150°C mantenidas durante una hora. El producto se diluyó entonces adicionalmente con 1.150 g de aceite y se mezcló hasta que fue homogéneo. - - - - -
20. Una mezcla del copolímero de injerto puro se aisló por diálisis y resultó contener 0,61% de N por el método de análisis de Kjeldahl. Los datos de titulación indicaron que el contenido de nitrógeno básico era de 0,59%. Cuando 2,61% de este copolímero de injerto se añadieron al aceite
25. básico del Ejemplo 4 resultó una disolución que tenía viscosidades de 14,96 cSt. a 210°F y 101,10 cSt. a 100°F. En el ensayo de asfaltenos se halló que 0,0625% de copolímero de injerto puro dispersaba en 0,4% de asfaltenos a 150°C. - -

EJEMPLO 12

- Se repitió el Ejemplo 10, excepto que una muestra de polipropileno amorfo substituyó al estileno/propileno y que 2-vinilpiridina substituyó al metacrilato de N,N-dimetilaminoestilo. El producto puro, aislado por diálisis, contenía 0,31% de N. Se observó que 0,0625% de este copolímero de injerto dispersaban 0,4% de asfaltenos a 150°C. - - -
- 5.

N O T A

- Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -
- 10.

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

- 1.- Mejoras en los procedimientos relativos a copolímeros de injerto, caracterizadas por incorporar conjuntamente en fase líquida (a) polímero hidrocarbúrico, (b) monómero polar que contiene nitrógeno y (c) iniciador de radicales libres, bajo condiciones de temperatura que impidan la descomposición del iniciador, y aumentar subsiguientemente la temperatura para descomponer el iniciador. - - - - -
- 15.

- 2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque se incorpora también disolvente. - - - - -
- 20.

- 3.- Mejoras según la reivindicación 1 ó 2, caracterizadas por las etapas de (1) disolver o dispersar polímero hidrocarbúrico en disolvente, (2) disolver o dispersar monómero polar que contiene nitrógeno en la mezcla formada

5. por la etapa (1), (3) disolver o dispersar iniciador de radicales libres en la mezcla formada por la etapa (2) bajo condiciones de temperatura que impidan la descomposición del iniciador, (4) formar una mezcla homogénea de los reaccionantes y (5) aumentar la temperatura para descomponer el iniciador y formar copolímero de injerto. - - - - -

4.- Mejoras según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizadas porque el disolvente comprende o-diclorobenceno, clorobenceno o aceite mineral. - - - - -

10. 5.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas porque la mezcla se forma a una temperatura de 80 a 150°C y la temperatura de reacción es de 120 a 140°C. - - - - -

15. 6.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas porque el iniciador comprende perbenzoato de t-butilo. - - - - -

20. 7.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizadas por la etapa adicional de degradar el peso molecular del polímero hidrocarbúrico antes del uso o del copolímero de injerto. - - - - -

8.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el peso molecular del copolímero de injerto producto es de 30.000 a 80.000. - - -

25. 9.- Mejoras según la reivindicación 7 ó 8, caracterizadas porque el copolímero de injerto se homogeniza sub

siguientemente por forzamiento del mismo a alta presión a través de un paso estrecho y/o por un orificio con bordes agudos. - - - - -

5. 10.- Mejoras según la reivindicación 9, caracterizadas porque el copolímero de injerto se homogeniza a un régimen de cizalladura de 10.000 a 1.000.000  $\text{seg}^{-1}$ . - - - - -

11.- Mejoras según la reivindicación 9, caracterizadas porque el copolímero de injerto se homogeniza a una presión de 4.000 a 20.000 psi (aprox., de 280 a 1400  $\text{kg/cm}^2$ ).

10. 12.- Mejoras en los procedimientos del tipo general enunciado en la reivindicación 1, para la preparación de un lubricante o combustible, caracterizadas por disolver o dispersar un copolímero de injerto que comprende un esqueleto o sustrato hidrocarbúrico polimérico e injertado en el mismo monómero polar que contiene nitrógeno, en un lubricante natural o sintético o un combustible líquido. - - - - -

15.

20. 13.- Mejoras según la reivindicación 12, caracterizadas porque el combustible comprende una cantidad principal de un combustible hidrocarbúrico destilado, que comprende una cantidad principal de un combustible básico hidrocarbúrico que destila dentro de la gama de destilación de las gasolinas, y una cantidad menor de dicho copolímero de injerto.-

25. 14.- Mejoras según la reivindicación 12, caracterizadas porque el combustible comprende una cantidad principal de un producto de la gama de destilación del combustible de

calefacción doméstica, combustible diesel o combustible de aviación a reacción, y una cantidad menor de dicho copolímero de injerto. - - - - -

5. 15.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizadas porque el combustible contiene de 0,001 por ciento a 0,1 por ciento en peso de dicho copolímero de injerto. - - - - -

10. 16.- Mejoras según la reivindicación 12, caracterizadas porque el lubricante comprende una cantidad principal de aceite lubricante mineral o sintético y de 0,1 por ciento a 5,0 por ciento en peso de dicho copolímero de injerto. - - - - -

15. 17.- Mejoras en los procedimientos del tipo general enunciado en la reivindicación 1, para la preparación de una composición aditiva para lubricante o combustible, caracterizadas por formar una mezcla de lubricante o combustible y/o de disolvente adecuado para la adición a o la dilución con dicho lubricante o combustible y de 7 a 15 por ciento en peso de copolímero de injerto que comprende un esqueleto o sustrato hidrocarbúrico polimérico e injertado en el mismo monómero polar que contiene nitrógeno. - - - -

18.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el esqueleto o sustrato comprende una goma poliiolefinica. - - - - -

25. 19.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones

ciones anteriores, caracterizadas porque el esqueleto o sustrato se halla presente en una cantidad principal. - - -

5. 20.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizadas porque el injerto que contiene nitrógeno constituye del 1 a 15 por ciento en peso basado en el peso del sustrato hidrocarbúrico. - - - - -

10. 21.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el peso molecular medio de viscosidad del esqueleto o del sustrato es de 10.000 a 200.000 y el peso molecular medio de viscosidad del injerto polar es de 500 a 10.000. - - - - -

15. 22.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el esqueleto o sustrato constituye del 99 a 85 por ciento en peso del peso total del copolímero de injerto y el injerto polimérico polar constituye de 1 a 15 por ciento en peso del peso total del copolímero de injerto, siendo 100 el total del esqueleto y del injerto. - - - - -

20. 23.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el monómero polar es un monómero de vinilpiridina. - - - - -

24.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el monómero polar es 2-vinilpiridina. - - - - -

- 25.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el injerto polar se deriva de uno o más de: 4-vinilpiridina; 2-metil-5-vinilpiridina; metacrilato o acrilato de dimetilaminoetilo; vinilimidazol; N-vinilcarbazol; N-vinilsuccinimida; acrilonitrilo; o-, m- ó p-aminoestireno; maleimida; N-viniloxazolidona; N,N-dimetilaminoetilviniléter; 2-cianoacrilato de etilo; vinilacetitrilo; N-vinilftalimida; 2-vinilquinolina; acrilamida; metacrilamida; N-1,1-dimetil-3-oxobutilacrilamida; N-1,2-dimetil-1-etil-3-oxobutilacrilamida; N-(1,3-difenil-1-metil-3-oxopropil)acrilamida; N-(1-metil-1-fenil-3-oxobutil)metacrilamida; N,N-diethylaminoetilacrilamida; 2-hidroxiethylacrilamida; N-vinilcaprolactamas o sus análogos, incluyendo N-vinilpirrolidona, N-viniltiopirrolidona, 3-metil-1-vinilpirrolidona, 4-metil-1-vinilpirrolidona, 5-metil-1-vinilpirrolidona, 3-etil-1-vinilpirrolidona, 3-butil-1-vinilpirrolidona, 3,3-dimetil-1-vinilpirrolidona, 4,5-dimetil-1-vinilpirrolidona, 5,5-dimetil-1-vinilpirrolidona, 3,3,5-trimetil-1-vinilpirrolidona, 4-etil-1-vinilpirrolidona, 5-metil-5-etil-1-vinilpirrolidona, 3,4,5-trimetil-3-etil-1-vinilpirrolidona y otras N-vinilpirrolidonas substituidas con alquilo inferior; N-vinilbencildimetilamina; N-dimetilaminopropilacrilamida y metacrilamida; N-metacriloxietilpirrolidona; N-metacriloxietilmorfolinona; N-metacriloxietilmorfolino; N-maleimida de dimetilaminopropilamina y N-metacrilamida de aminoetiletlenurea. - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

26.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el injerto polar

se deriva de uno o más de: 2-vinilpiridinas; 4-vinilpiridina; 2-metil-5-vinilpiridina; N-vinilpirrolidona; metacrilato o acrilato de dimetilaminoestilo; vinilimidazol; N-vinilcarbazol; N-vinilsuccinimida; maleimida; acrilamida; N-1-dimetil-3-oxobutilacrilamida; o metacrilamida. - - - - -

5.

27.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el sustrato polimérico comprende uno o más de: un copolímero de etileno/propileno; un copolímero o terpolímero de etileno/propileno/diglicol; un copolímero hidrogenado de estireno-butadieno; un copolímero hidrogenado de estireno-isopreno; polipropileno atáctico y polietileno de baja densidad. - - - - -

10.

25.- "MEJORAS EN LOS PROCEDIMIENTOS RELATIVOS A COPOLÍMEROS DE INJERTO". - - - - -

15.

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de cuarenta y siete hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 3 J. JUL. 1976  
P. A. M. CURELL SUÑOL

