

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(19) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)	472711	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	21 AGOSTO 1978	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
826.573	22 Agosto 1977	EE.UU. de Norteamérica

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(42) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F	

(54) TITULO DE LA INVENCION
" PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN POLIMERO HIDROCARBONADO INJERTADO CON ORGANONITROGENO "

(71) SOLICITANTE (ES)
PHILLIPS PETROLEUM COMPANY.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.

(72) INVENTOR (ES)
Sr. William James Trepka.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
MODESTO POLO SANZ - Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

Los aceites minerales son la fuente principal de lubricantes para una lista de aplicaciones casi sin fin. La casi totalidad de los lubricantes se preparan con una variedad de aditivos. Generalmente se definen los aditivos para lubricantes simplemente como siendo materiales que mejoran las propiedades de los aceites de base mineral o que les imparten propiedades adecuadas. La alta calidad de los lubricantes modernos se debe en mayor parte a la utilización de aditivos.

Los aceites de lubricación y los fluidos hidráulicos de transmisión para maquinaria moderna relacionados con estos aceites, y destinados en particular a motores de combustión interna modernos y otras aplicaciones, contienen una amplia variedad de aditivos. Usualmente se clasifican los aditivos de acuerdo con la función que se desea darles, como: dispersante; inhibidor de oxidación, corrosión y herrumbre; adyuvante mejorador del índice de viscosidad (VI); adyuvante de rebaja de temperatura de descongelación; así como agentes antidesgaste y agentes antiespuma, etc.

La aparición de motores para vehículos automóviles a gran velocidad, en particular, conjuntamente con las temperaturas de funcionamiento más elevadas del motor y la mayor complejidad de los dispositivos antipolución asociados con estos motores, ha dado lugar a un incremento considerable de la cantidad de los aditivos que han de ser mezclados con los aceites de lubricación para vehículos automóviles con el fin de satisfacer la demanda continua de propiedades siempre más perfectas. Las cantidades de aditivos utilizadas en ciertas aplicaciones

han alcanzado un volumen tan importante que afecta negativamente la misión principal del aceite lubricante: es decir lubricar. Se necesita un aditivo único capaz de realizar funciones múltiples con el fin de satisfacer por lo menos algunos de los requisitos básicos de los aditivos individuales para aceites de lubricación y otros aceites, que se satisfacen actualmente por medio de un conjunto de varios aditivos. Con un aditivo de este tipo, sería posible reducir sustancialmente la cantidad total de aditivos utilizada en el aceite de lubricación, ya que una sola carga podría satisfacer requisitos múltiples.

Se ha descubierto una nueva clase de productos que son productos de la reacción del copolímero de buta dieno-estireno hidrogenado metalatado (litiado) con un compuesto orgánico conteniendo nitrógeno, bajo la forma de un agente injertado sobre el copolímero. Se ha descubierto igualmente que estos nuevos productos son extraordinarios adyuvantes mejoradores del índice de viscosidad que actúan, además, como dispersantes de lodo sin cenizas. Los aceites de lubricación y los fluidos relacionados con éstos, que contienen los aditivos según la invención, reciben así los beneficios de los adyuvantes mejoradores de índice de viscosidad y de los dispersantes de lodo, en un solo aditivo.

Los copolímeros preparados según la invención, y que se utilizan en aplicaciones de lubricación y otras aplicaciones a base de aceite, como aditivos de los aceites minerales básicos, se preparan mediante copolimerización de por lo menos un dieno hidrocarbónico conjugado y por lo menos un hidrocarbónico monovinilareno, preferente

mente butadieno y estireno, para producir copolímeros, y mediante hidrogenación para producir copolímeros hidrogenados. Los copolímeros hidrogenados se litian, y los copolímeros hidrogenados litiados se hacen reaccionar con uno o varios compuestos orgánicos conteniendo nitrógeno. Los copolímeros hidrogenados polares resultantes son extremadamente estables, resistentes a la deterioración por el calor, resistentes a la degradación por oxidación, son de un tipo y de un peso molecular que les dotan de notables propiedades de mejora del índice de viscosidad cuando se incorporan a aceites de lubricación, presentan una solubilidad suficiente para que puedan utilizarse con aceites de lubricación, tienen una estabilidad a la cizalladura importante en este medio, y dotan el aceite de las propiedades de un dispersante.

COPOLIMEROS DE DIENO/MONOVINILARENO CONJUGADOS

En lo que sigue, para mayor sencillez y conveniencia, se utiliza el estireno como monovinilareno representativo y preferido, y se utiliza el butadieno como dieno conjugado representativo y preferido. De la misma manera, los copolímeros de butadieno/estireno se describen como representativos, de manera general, de los copolímeros de dieno/monovinilareno conjugados aplicables.

Los monómeros de dieno conjugados adecuados para realizar copolímeros según la invención son aquellos hidrocarbonodienos alifáticos que contienen de 4 a 8 átomos de carbono por molécula. A título de ejemplo de estos dienos pueden mencionarse; butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno y piperileno.

Los monómeros de monovinilareno adecuados para

ser utilizados en la fabricación de copolímeros según la invención, son los hidrocarbonomonovinilarenos de 8 a 15 átomos de carbono por molécula. A título de ejemplo de estos monovinilarenos pueden mencionarse: estireno, 3-metilestireno, 3,5-dietilestireno y 4-tolilestireno.

Se prefieren los copolímeros de butadieno e isopreno y estireno o el 3-metilestireno.

Los copolímeros adecuados contendrán aproximadamente 20 a 70% de estireno copolimerizado, estando el resto constituido por butadieno copolimerizado, y más preferentemente contendrán aproximadamente 50 a 65% en peso de estireno, estando el resto constituido por butadieno. Estos copolímeros actualmente preferidos son copolímeros sustancialmente aleatorios, aunque pueden contener bloques importantes de poliestireno y/o bloques de polibutadieno y/o bloques de butadieno/estireno aleatorios o aleatorios estirados. Estos copolímeros pueden también ser representados por ejemplo por B/A, A-B, B/A-A, siendo A un bloque de poliestireno, B un bloque de polibutadieno y representando B/A bien un bloque de copolímero aleatorio de butadieno/estireno, o un bloque estirado de butadieno/estireno, quedando entendido que B/A puede también contener una apreciable estructura en bloques de poliestireno. La utilización de la designación B/A cuando se emplea con referencia a bloques estirados aleatorios indica la dirección de estiramiento en los bloques B/A, mientras que el contenido del primer monómero indicado disminuye de manera aleatoria y progresiva a lo largo del bloque, en razón del modo de preparación empleado. El contenido de poliestireno en bloque A del copolímero en bloque aleatorio

B/A-A estará incluido preferentemente en la gama de 15 a 35 aproximadamente, y de manera más preferida, en la gama de 15 a 25% en peso aproximadamente.

Los copolímeros de butadieno/estireno que se utilizan para preparar los aditivos según la invención tendrán un número de peso molecular medio incluido aproximadamente en la gama de 20.000 a 300.000, siendo la gama actualmente preferida de 25.000 a 100.000. Los copolímeros, por lo que a la porción de butadieno se refiere, tendrán un contenido de vinilo antes de la hidrogenación, de aproximadamente 20 a 95% en peso, y preferentemente de 20 a 70% en peso. Los copolímeros deben ser de un tipo y de un peso molecular tales que impartan importantes propiedades de mejora del índice de viscosidad al aceite cuando se emplean de esta manera, deberán tener una suficiente solubilidad en aceite para ser utilizados en la composición de aceites de lubricación, y deberán tener una notable estabilidad a la cizalladura en estas composiciones de aceite.

Los copolímeros de butadieno/estireno utilizables, de acuerdo con la invención, pueden prepararse empleando cualquier técnica adecuada conocida.

De manera más característica, una mezcla de monómeros de butadieno y estireno puede ser polimerizada por contacto de los monómeros con un iniciador de hidrocarbonomonolitio. Puede emplearse cualquier iniciador de hidrocarbonomonolitio conocido en la técnica de polimerización en solución aniónica. Típicamente estos iniciadores pueden ser representados por RLi , siendo R un radical hidrocarbónico que puede ser alifático, cicloalifático, o

aromático, conteniendo por lo menos un átomo de carbono por molécula. El número de átomos de carbono y, por tanto, el peso molecular del hidrocarbonolitio que sirve de iniciador no está limitado por lo que a la eficacia se refiere, aunque se obtienen más fácilmente los que incluyen hasta aproximadamente 20 átomos de carbono. Los más frecuentemente utilizados son los monolitios alifáticos. A título de ejemplo pueden mencionarse el n-butilitio, el sec-butilitio, el n-decilitio, el fenilitio, el 1-naftilitio, el p-tolilitio, el ciclohexilitio y el eicosilitio. Se prefieren actualmente el sec-butilitio y el n-butilitio. Si se utiliza un iniciador n-alkilitio, es generalmente aconsejable incluir una mínima cantidad de compuesto polar, tal como el tetrahidrofurano, para mejorar la actividad y el rendimiento del iniciador. Un compuesto polar de este tipo puede también actuar como aleatorizador.

Estos iniciadores hidrocarbilmónolitio se utilizan en una cantidad eficaz para la polimerización de la carga de monómero utilizada para obtener el peso molecular deseado. De manera típica y a título de ejemplo, la cantidad de este iniciador estará incluida en la gama de aproximadamente 0,33 a 5 mhm (milimoles por 100 gramos de monómero) siendo la gama actualmente preferida de 1 a 4 mhm, compatible con la obtención de polímeros cuyos pesos moleculares están en las gamas actualmente preferidas.

La polimerización se efectúa por contacto de la carga de monómero con el iniciador monolitio en un diluyente adecuado. Los diluentes utilizados para esta

finalidad incluyen cualquier hidrocarburo parafínico, cicloparafínico o aromático conocido en la técnica, utilizado solo o en mezcla, que incluyen típicamente de 4 a 10 átomos de carbono por molécula en operaciones comerciales. A título de ejemplo pueden mencionarse el n-heptano, el ciclohexano, el n-hexano, el benceno, el tolueno, los xilenos, el 2,2,4-trimetilpentano, etc. Se prefiere corrientemente el ciclohexano en razón de la comodidad de manipulación y de la alta solubilidad del polímero.

La polimerización puede realizarse a cualquier temperatura adecuada empleada en la técnica de polimerización en solución. Unas temperaturas adecuadas, que se mencionan a título de ejemplo, están incluidas en la gama de menos de 0°C a más de 200°C, prefiriéndose actualmente temperaturas de 40 a 100°C, ya que estas temperaturas son compatibles con la obtención de los copolímeros deseados. Las presiones empleadas pueden ser las que se juzguen convenientes, aunque se utilizan, preferentemente, presiones suficientes para mantener los monómeros y el diluyente sustancialmente en fase líquida. Los tiempos de polimerización pueden variar ampliamente según las conveniencias, y naturalmente estarán afectados por las temperaturas de polimerización elegidas. Preferentemente se elegirá el tiempo de modo que se obtenga una conversión sustancialmente completa de los monómeros.

Para preparar la estructura copolimérica A-B, puede polimerizarse en primer lugar el estireno o el butadieno y a continuación puede añadirse el otro monómero y polimerizarlo para obtener el copolímero A-B.

En variante, una mezcla de los monómeros de butadieno y estireno puede ser copolimerizada en la proporción deseada, en condiciones de aleatorización, para producir un copolímero B/A. En otra modalidad, una estructura B/A puede prepararse en primer lugar mediante la polimerización de una mezcla adecuada de butadieno/estireno en el grado deseado de conversión, y se obtiene así usualmente un bloque estirado ya que el butadieno tiende a polimerizarse un poco más rápidamente en el comienzo, y a continuación puede añadirse una cantidad suplementaria de estireno para formar un bloque A sobre el primer bloque B/A formado. En variante, y según se prefiere actualmente, puede copolimerizarse una mezcla de butadieno y estireno en proporciones adecuadas, en condiciones de aleatorización limitada, y esto permite a continuación la formación de una estructura B/A-A preferida, ya que la polimerización más rápida del butadieno agota el butadieno, y a continuación el estireno restante se homopolimeriza en bloques.

Cuando se desea una porción B/A sustancialmente aleatoria, la utilización de un agente de aleatorización puede incluirse en la fase adecuada de la polimerización, eligiéndose adecuadamente este agente entre éteres, tioéteres, aminas, y otras sustancias conocidas en la técnica, tales como el tetrahidrofurano, o entre alcoxidos de metales alcalinos distintos del litio, por ejemplo el t-butoxido o el amilóxido de potasio.

Los agentes de aleatorización adecuados para ser empleados en la presente invención pueden elegirse entre los compuestos siguientes y similares, que pueden ser ca-

racterizados como agentes de aleatorización moderadamente activos o agentes de aleatorización fuertemente activos.

Entre aquellos compuestos que pueden caracterizarse de manera general como siendo agentes de aleatorización moderadamente activos se encuentran el tetrahidrofurano y el metiletiler. Los agentes de aleatorización que pueden ser considerados generalmente como siendo fuertemente activos pueden elegirse entre 1,2-dimetoxietano, dimetileter, N,N,N', N'-tetrametiletilediamina, bis (2-metoxietil) eter, y 1,2-bis (2-metoxietoxi) etano.

En la presente invención, se utilizan agentes de aleatorización fuertemente activos en la gama de aproximadamente 0,05 a 5 partes en peso por 100 partes de monómero, y preferentemente de 0,1 a aproximadamente 2,5 partes por 100 partes de monómero. En el proceso según la invención, se utilizan agentes de aleatorización moderadamente activos en una gama de aproximadamente 1 a 20 partes en peso por 100 partes de monómero, y preferentemente en la gama de aproximadamente 1,5 a 15 partes en peso por 100 partes de monómero.

Otros agentes de aleatorización de menor actividad incluyen el dietileter, el di-n-propileter, el di-n-octileter y el dioxano. Estos compuestos son menos preferidos en razón de su grado relativamente bajo de actividad como agente de aleatorización. Estos agentes de aleatorización menos activos se utilizan en una gama de aproximadamente 5 a 100, y preferentemente de 10 a 30 partes en peso por 100 partes de monómero, aproximadamente.

Como es conocido en esta técnica, varias sustancias son perjudiciales para el iniciador, y estas sus-

tancias incluyen por ejemplo el dióxido de carbono, el oxígeno, o el agua, etc. Por tanto, es preferible que los agentes reactivos, el aparato utilizado, así como los diluentes, se mantengan sustancialmente exentos de estos materiales.

Hidrogenación

El procedimiento de hidrogenación utilizado ha de ser eficaz para reducir sustancialmente la insaturación olefínica, insaturación de vinilo inclusive, dejando esencialmente sin tocar la insaturación aromática presente en la porción del copolímero derivada del estireno.

La hidrogenación puede realizarse adecuadamente de manera directa sobre la mezcla de reacción de polimerización no extinguida procedente del proceso de polimerización descrito más arriba. En variante, cuando es conveniente, la copolimerización puede ser extinguida mediante adición de cantidades adecuadas de alcohol inferior o de agua, para destruir eficazmente los elementos polimerolítico activos. El copolímero extinguido puede, a continuación, ser coagulado y recuperado, por medios conocidos en esta técnica, por ejemplo mediante separación por vapor. Para la hidrogenación, los copolímeros adecuados pueden disolverse o redisolverse en un solvente hidrocarbonado adecuado, por ejemplo en un solvente elegido entre los que se describen como diluentes de polimerización. La hidrogenación se efectúa tratando el copolímero de butadieno/estireno adecuado disuelto en un solvente de este tipo, utilizando los medios conocidos en la técnica a este efecto.

Los catalizadores de hidrogenación particularmente favorables incluyen los productos de reacción de compuestos alquilo del aluminio, bien con carboxilatos de níquel o de cobalto o bien con alcóxidos de níquel o de cobalto. A título de ejemplos típicos de compuestos alquilo del aluminio pueden mencionarse el triisobutíla
luminio, el trietilaluminio, y el tri-n-propilaluminio. A título de ejemplos de carboxilatos o alcóxidos de níquel o cobalto pueden mencionarse los acetatos, propionatos, benzoatos, octoatos, butóxidos, etóxidos e isopropóxidos de níquel y cobalto. Otros catalizadores de hidrogenación adecuados incluyen un catalizador de níquel-diatomita reducido.

Las condiciones de hidrogenación incluyen, a título de ejemplo, la hidrogenación del copolímero en un diluyente hidrocarburo, y la hidrogenación puede realizarse, si se desea, según se describe, en el diluyente de polimerización. A título de ejemplo, las temperaturas de hidrogenación estarán incluidas en la gama de 25 a 175°C. Las presiones pueden elevarse hasta 70 Kg/cm² (1000 lib/pulg.²). Los tiempos pueden variar desde algunos minutos, por ejemplo 30 minutos, hasta varias horas, por ejemplo 4 horas o más, no solamente según la temperatura y la presión elegidas, sino también según la concentración del copolímero en el diluyente, ya que ésta afecta la viscosidad de la solución copolímera sometida al tratamiento.

Mediante una hidrogenación selectiva eficaz, en la cual se obtiene una reducción sustancialmente completa de los enlaces olefínicos dobles, se obtiene la reducción de por lo menos el 95% en peso aproximadamente, o

más, de los grupos olefínicos, y aproximadamente el 5% o menos de los grupos fenilo se habrán hidrogenado.

Después de la terminación de la fase de hidrogenación del copolímero, el catalizador de hidrogenación debe ser desactivado y retirado para eliminar su interferencia en las siguientes operaciones de litiación. De manera adecuada, la totalidad de la mezcla de reacción de hidrogenación puede ser tratada para desactivar el catalizador residual utilizando cualquier medio conocido en la técnica. Un procedimiento típico incluye la adición de una solución de ácido fosfórico y fosfato de amonio con una relación ponderal de aproximadamente 1:4, seguida por la introducción de aire para transformar los metales catalizadores en fosfatos insolubles, eliminándose éstos por filtración. El copolímero hidrogenado puede ser recuperado por métodos conocidos, por ejemplo coagulación en alcohol o separación por vapor, pueden ser secados bajo presión reducida, después de lo cual se disuelven de nuevo en un diluyente inerte, por ejemplo un diluyente del tipo descrito como solvente de polimerización, para las siguientes operaciones de metalación e injerto. En variante, el cemento de polímero, es decir el copolímero hidrogenado todavía disuelto en el diluyente utilizado, después de la eliminación de los fosfatos de catalizador insolubles por filtración, puede secarse por medios convencionales y pueden realizarse las operaciones de metalación e injerto sobre el cemento de polímero seco, es decir, exento de agua, siendo fácilmente adaptable para un trabajo continuo toda la operación desde la polimerización hasta el injerto.

En variante, un copolímero hidrogenado adecuado

de las características descritas más arriba puede disolverse en un diluyente hidrocarbonado adecuado para realizar las operaciones de metalación e injerto de acuerdo con la invención.

Metalación

El copolímero de butadieno-estireno hidrogenado se metala utilizando una composición organolitio conjuntamente con un compuesto polar con el fin de introducir átomos de litio en la estructura copolimera hidrogenada.

La metalación se efectúa por medio de un complejo formado por la combinación de un componente litio que puede ser representado por $R'(Li)_x$ con un promotor polar de metalación. El compuesto polar y el compuesto litio pueden añadirse por separado o pueden premezclarse o pre-reaccionarse para formar un producto de adición antes de añadirlos a la solución de copolímero hidrogenado. En los compuestos representados por $R'(Li)_x$, R' es usualmente un radical hidrocarbano saturado de cualquier longitud, pero que contiene generalmente hasta 20 átomos de carbono, y puede ser un radical aromático tal como un radical fenil, naftil, tolil, metilnaftil, etc., o un radical hidrocarbano cíclico saturado de 5 a 7 átomos de carbono, por ejemplo, un radical hidrocarbano cíclico monoinsaturado de 5 a 7 átomos de carbono por ejemplo, un radical hidrocarbano alifático no conjugado, no saturado, de 1 a 20 átomos de carbono, o un alquilitio que tiene 1 o varios grupos aromáticos en el grupo alquilo, conteniendo el grupo alquilo de 1 a 20 átomos de carbono. En la fórmula, $R'(Li)_x$, x es un número entero de 1 a 3. A título representativo podemos mencionar por ejemplo: metilitio, iso-

propilitio, sec-butilitio, n-butilitio, t-butilitio, n-dodecilitio, fenilitio, alfa y beta-naftilitio, cualquier bifenilitio, estirilitio, bencilitio, indenilitio, 1-litio-3-buteno, 1-litio-ciclohexeno-3, 1-litio-ciclohexeno-2, 1,4-dilitiobutano, 1,4-dilitiobenceno, 1,3,5-trilitiopentano, y 1,3,5-trilitiobenceno.

Los productos de adición del litio a los hidrocarburos aromáticos polinucleares tales como los que se describen en la patente de los EE.UU. número 3.170.903, pueden también ser utilizados, por ejemplo los productos de adición del litio de bifenil, naftaleno, antraceno y estilbeno. Los compuestos de litio sólo metalan usualmente los copolímeros que contienen grupos funcionales aromáticos y olefínicos con una considerable dificultad y bajo altas temperaturas que tienen tendencia a degradar el copolímero. Sin embargo, en presencia de diaminas terciarias y de monoaminas cabezas de puente, la metalación se efectúa rápidamente y de manera progresiva. Algunos compuestos de litio pueden ser utilizados solos con eficacia, en particular los tipos mentilitio.

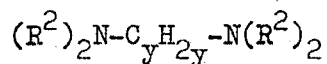
Teóricamente, y esto no pretende ser una teoría limitativa, se cree actualmente que la metalación se produce en un carbono sobre el cual está sujeto un grupo aromático, o en un grupo aromático, o en el caso de que el polímero no esté completamente hidrogenado, en posiciones alílicas sobre enlaces dobles residuales, o en más de una de estas posiciones. En cualquier caso, se cree que un número muy importante de átomos de litio están situados de varias maneras a lo largo de la cadena polímera, sujetos a átomos de carbono internos a una cierta

distancia de los átomos de carbono terminales del polí-
mero, bien a lo largo de la espina dorsal del polímero
o en grupos conectados a ésta, o en ambos, de una manera
que depende de la distribución del reactivo o de las po-
siciones litiabiles. Esto permite distinguir el copolímero
litiado de los simples polímeros reactivos terminalmente,
que se preparan utilizando en la polimerización un ini-
ciador litio, o incluso polilitio, limitando así el nú-
mero y el emplazamiento de las posiciones disponibles para
la sujeción ulterior. Con el procedimiento de metalación
descrito aquí, el grado de la litición dependerá de la
cantidad de agente de metalación empleado y/o de los gru-
pos disponibles para la metalación.

Los promotores de compuesto polar incluyen una
variedad de aminas terciarias como aminas cabezas de puen-
te, éteres y alcóxidos metálicos.

Las aminas terciarias útiles para la operación
de metalación tienen 3 grupos hidrocarbonados alifáticos
saturados sujetos a cada grupo nitrógeno e incluyen, por
ejemplo:

(A) diaminas terciarias de quelación, preferen-
temente aquellas de la fórmula:



en la cual cada R^2 puede ser el mismo grupo alquilo de
cadena recta o ramificada o un grupo diferente de cual-
quier longitud de cadena conteniendo hasta 20 átomos de
carbono o más, estando todas incluidas aquí, e y puede
ser un número entero de 2 a 10, y en particular las dia-
minas de dietileno en las cuales todos los sustituyentes
alquilo son los mismos. Estas diaminas incluyen, por

ejemplo: la tetrametiletilenediamina, la tetraetilheptilenediamina, la tetradeciletilenediamina, la tetraoctilhexilenediamina, la tetra-(alquilo mezclada) etilenediaminas, etc.

5 (Ver zona A) Pueden utilizarse diaminas cíclicas tales como por ejemplo los N, N, N', N'-tetraalquil 1,2-diamino ciclohexanos, los N, N, N', N'-tetraalquil 1,4-diamino ciclohexanos, la N, N'-dimetilpiperatina, etc.

(C) Las diaminas cabezas de puente útiles incluyen, por ejemplo, la esparteína, la trietilenediamina, etc.

Las monoaminas terciarias tales como la trietilamina no son generalmente tan eficaces para la reacción de litiación. Sin embargo, las monoaminas cabezas de puente tales como el 1-azabicyclo-[2.2.2] octano y sus homólogos sustituidos son eficaces.

Los éteres y los alcóxidos de metales alcalinos son actualmente menos preferidos que las aminas de quelación como activadores de la reacción de metalación en razón de los niveles algo inferiores de incorporación de compuestos conteniendo nitrógeno en la espina dorsal del copolímero en la siguiente reacción de injerto.

Los miliequivalentes de litio utilizados para el grado deseado de litiación están incluidos generalmente entre 5 y 95 y preferentemente son iguales a 10-20 por 100 gramos del copolímero que ha de ser modificado. De manera general se utilizarán cantidades equimolares de promotor polar y de componente litio (basándose en el litio ligado al carbono). La relación molar entre litio activo y promotor polar puede variar por ejemplo entre

0,01 y 1,5. Sin embargo, no parece que se obtiene mucha ventaja cuando se utiliza una relación molar superior a 1:1 aproximadamente.

En general, es muy conveniente efectuar la reacción de litiación en un solvente inerte tal como los hidrocarburos saturados. Los solventes aromáticos tales como el benceno son litiables y pueden interferir con la litiación deseada del copolímero hidrogenado. La relación ponderal adecuada entre solvente y copolímero está incluida generalmente en la gama de 5:1 a 20:1 aproximadamente. Los solventes tales como hidrocarburos clorados, cetonas y alcoholes no se utilizarán porque destruyen el compuesto de litiación.

La operación de litiación puede efectuarse a temperaturas incluidas en la gama de -70°C . a $+150^{\circ}\text{C}$. aproximadamente, y actualmente se prefiere la gama de aproximadamente 0°C . a 100°C ., estando limitadas las temperaturas superiores por la estabilidad térmica de los compuestos de litio. Las temperaturas inferiores están limitadas por las consideraciones de capacidad de producción, ya que la velocidad de reacción disminuye demasiado a bajas temperaturas. El tiempo necesario para realizar la litiación y las reacciones ulteriores depende ampliamente de la temperatura. En general el tiempo puede variar entre algunos minutos y 24 horas aproximadamente, y actualmente se prefiere un tiempo incluido entre 30 minutos y 3 horas.

El grado de litiación deseado depende de la naturaleza del producto injertado deseado. Un porcentaje en peso de nitrógeno incluido entre 0,01 a 5, y prefe-

rentemente superior a 0,05 y, en particular, incluido entre 0,05 a 0,5, es adecuado para obtener la dispersión en los copolímeros de butadieno-estireno adecuados como agentes de mejora de la viscosidad según la invención.

5 El grado de litiación necesario depende del peso molecular del polímero de espina dorsal, del peso molecular del compuesto conteniendo nitrógeno que se utiliza en la reacción del injerto, y del porcentaje de nitrógeno deseado en el polímero obtenido de acuerdo con la invención.

10

OPERACION DE INJERTO

La siguiente operación en el proceso de preparación de los nuevos copolímeros de butadieno-estireno injertados según la invención, es el tratamiento de los copolímeros hidrogenados litiados, en solución, y sin ninguna extinción capaz de destruir los emplazamientos de litio, con un compuesto orgánico adecuado que contiene nitrógeno. Estos compuestos orgánicos conteniendo nitrógeno son los compuestos adecuados para reaccionar con los copolímeros de butadieno-estireno metalatados con el fin de dotar el producto final copolímero injertado conteniendo nitrógeno de mejores propiedades de dispersión y de viscosidad.

15

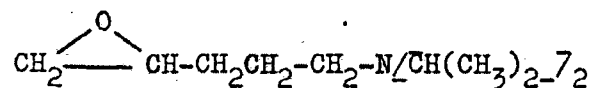
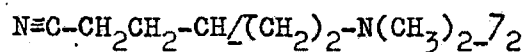
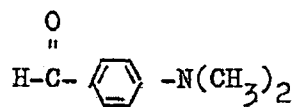
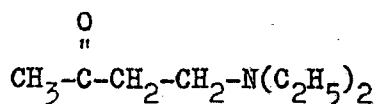
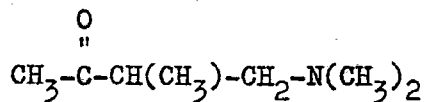
20

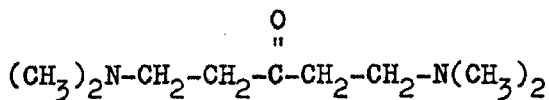
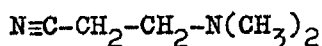
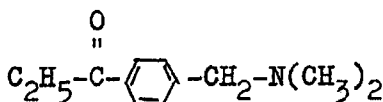
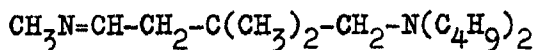
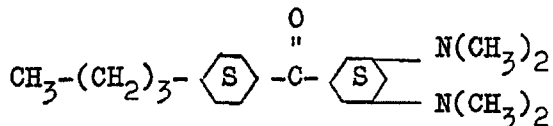
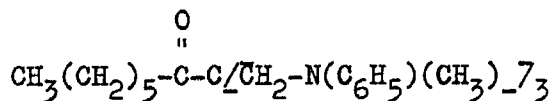
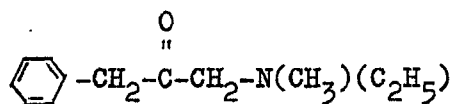
Los compuestos orgánicos conteniendo nitrógeno, adecuados para ser empleados en esta operación de acuerdo con la invención en la preparación de los nuevos y útiles copolímeros pueden describirse por las fórmulas generales $X-Q-(NR_2^3)_n$ o $Y/Q-(NR_2^3)_{n-m}$, en las cuales cada R^3 es el mismo radical alquilo, cicloalquilo o arilo, o una combinación de éstos; y Q es un radical hidrocarbano que

25

30

tiene una valencia de $n+1$ y es un radical alifático saturado, cicloalifático saturado o aromático, o una combinación de éstos. X es un grupo funcional capaz de reaccionar en una relación de 1 a 1 con un equivalente de litio polímero. Unos ejemplos no limitativos de X incluyen los $R^4 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} -$ en los cuales R^4 es hidrógeno, o un radical alquilo, cicloalquilo, o arilo, o una combinación de estos radicales; $\text{N}=\text{C}-$; $\text{R}^3\text{N}=\text{HC}-$; $\text{R}_2\text{C}^4 - \overset{\text{O}}{\parallel} - \text{CR}^4 -$. Y es o contiene un grupo funcional capaz de reaccionar en una relación de 1 a 1 con un equivalente de polímero litio, tal como un grupo queto u otro grupo similar derivado de los grupos funcionales definidos por X más arriba, o que los contiene. El n puede ser igual o superior a 1 siempre y cuando el valor de n no sea superior al que hace que el compuesto de nitrógeno o el polímero modificado resultante sea insoluble en hidrocarburos; y m es igual a 2 ó 3. No existe límite conocido al número de átomos de carbono de R^3 o R^4 , respecto a la eficacia. Unos ejemplos no limitativos de compuestos de nitrógeno adecuados incluyen:





15

La operación de injerto se efectúa en condiciones adecuadas para obtener el copolímero modificado según la invención que tiene el contenido deseado de nitrógeno, que se llama aquí copolímero hidrogenado injertado. Generalmente, el injerto se efectúa a una temperatura incluida en la gama de aproximadamente 0°C. a 100°C., durante un tiempo de por ejemplo 0,01 a 10 horas, utilizando preferentemente por lo menos 1 mol de compuesto conteniendo nitrógeno adecuado por cada equivalente de litio del copolímero con el fin de asegurar una reacción y una utilización sustancialmente completas del litio. La operación de injerto se efectúa inmediatamente después de la fase de metalación, sin separación o purificación previa, con el fin de conservar los emplazamientos de litio.

30

El polímero modificado se recupera utilizando cualquier procedimiento adecuado por ejemplo un tratamiento de coagulación con un alcohol inferior después del cual se efectúa una filtración y las operaciones de purificación deseadas.

COMPOSICIONES DE ACEITE

Las composiciones copolímeras conteniendo nitrógeno, de acuerdo con la invención, pueden incorporarse según las necesidades en aceites que incluyen aceites de lubricación y otros aceites empleando cualquier procedimiento adecuado.

Para la preparación de composiciones de lubricación, se emplean varios aceites minerales. De manera general, son aceites procedentes del petróleo y son mezclas complejas de numerosos compuestos hidrocarbonados, aunque pueden proceder de la transformación del carbón, de arenas bituminosas, de aceite esquistoso, etc. Preferentemente, los aceites minerales son productos refinados que se obtienen utilizando procedimientos de refinado bien conocidos, tales como hidrogenación, polimerización, desparafinado, etc. Frecuentemente, los aceites tienen una viscosidad Saybolt a 37,7°C. (100°F) incluida en la gama de aproximadamente 60 a 5.000, y a una temperatura de 98,8°C. (210°F) una viscosidad Saybolt de aproximadamente 30 a 250. Los aceites pueden ser de tipo parafínico, nafténico o aromático, o pueden ser mezclas de dos o varios tipos. Sin embargo, los aditivos según la invención presentan ventajas especiales cuando se emplean con aceites de tipo parafínico tales como los que se obtienen mediante extracción con un

solvente de una corriente de refinería adecuada. Numerosas composiciones lubricantes pueden obtenerse bajo la forma de productos comerciales, por ejemplo los que se emplean como aceites para motor, aceites para engranajes y aceites para transmisiones automáticas.

Además de los aditivos según la invención, las composiciones lubricantes pueden incluir uno o varios otros aditivos suplementarios conocidos por los expertos en la materia, tales como antioxidantes, adyuvantes de rebaja de la temperatura de descongelación, colorantes y detergentes. Unos ejemplos de estos aditivos son los sulfonatos metálicos de petróleo, los dialquilditiofosfatos de zinc, y los alquilsulfimínidos. Para que sea interesante, desde el punto de vista comercial, como aceite para motor, la composición lubricante debe presentar generalmente un índice de viscosidad igual por lo menos a 130 aproximadamente.

Los copolímeros conteniendo nitrógeno de acuerdo con la invención encuentran aplicaciones en aceites de lubricación, fluidos para transmisiones automáticas, fluidos hidráulicos para tractores, aceites hidráulicos industriales, aceites para aviación, etc., en cualquier amplia gama eficaz. Una cantidad sugerida está incluida entre 0,5 a 10 volúmenes por 100 volúmenes de aceite total sin contar los demás aditivos. Para la mayoría de las utilizations, la gama actualmente preferida es de 0,5 a 5 volúmenes por 100 volúmenes en aceites para motor, y también para fluidos hidráulicos industriales. En aplicaciones específicas se utiliza aproximadamente de 3 a 5, y preferentemente 3,75 volúmenes por cada 100 vo-

- [lúmenes en fluidos de transmisión para automóviles; de
 1 a 3 y preferentemente aproximadamente 2 volúmenes por
 cada 100 volúmenes en fluidos hidráulicos industriales;
 aproximadamente 1 a 3 volúmenes y preferentemente 1,3
 5 volúmenes por cada 100 volúmenes en fluidos hidráulicos
 para tractores; aproximadamente 8 a 9 volúmenes por cada
 100 volúmenes en aceites de aviación; y aproximadamente
 de 1 a 3 volúmenes, y preferentemente 2 volúmenes apro-
 ximadamente, por cada 100 volúmenes en aceites para motor.

10 E J E M P L O I

Este ejemplo ilustra la utilización de la 4-di-
 metilamino-3-metil-2-butanona para la preparación de un
 agente mejorador de viscosidad que tiene propiedades dis-
 persantes.

15 Un copolímero en bloques hidrogenado de buta-
 dieno-estireno a razón de 41/59 que tiene un contenido
 de estireno en bloques de aproximadamente 20% y que pre-
 senta las propiedades que se indican en la Tabla I ha
 sido metalado y se ha hecho reaccionar con 4-dimetilamino-
 20 3-metil-2-butanona de acuerdo con la siguiente fórmula
 y las siguientes condiciones.

FORMULA I

Operación 1

25	Copolímero hidrogenado de butadieno-estireno, partes en peso.	100
	Ciclohexano, partes en peso	1520
	n-Butilitio, mhp ^(a)	12
	Tetrametiletilediamina, mhp	12
	Temperatura, °C.	70
30	Tiempo, horas	1,5

Operación 2

4-Dimetilamino-3-metil-2-butanona, mhp	24
Temperatura, °C.	22
Tiempo, minutos	1

5 (a) mhp = milimoles por 100 gramos de polímero

La metalación y el injerto se efectuaron utilizando esencialmente agentes reactivos anhidros y una atmósfera de nitrógeno inerte. El copolímero hidrogenado de butadieno-estireno se disolvió en ciclohexano y el cemento de polímero resultante se sometió durante 5 minutos a una purga con nitrógeno para garantizar la ausencia de oxígeno disuelto. Después de adición de n-butilitio y tetra metiletilediamina, la solución se agitó en un baño a temperatura constante de 70°C., durante 1,5 horas. Después de enfriar aproximadamente a la temperatura ambiente, se añadió 4-dimetilamino-3-metil-2-butanona, y la mezcla se agitó enérgicamente haciendo que el color rojo-naranja de la mezcla desapareciera inmediatamente. La mezcla resultante se coaguló en isopropil alcohol, se filtró, y se purificó mediante 3 disoluciones sucesivas en ciclohexano y 3 coagulaciones sucesivas en isopropil alcohol. El polímero modificado se secó durante aproximadamente 15 horas a 60°C. bajo presión reducida.

25 Las propiedades del polímero modificado y del polímero inicial no modificado se indican en la Tabla I.

30



TABLA I

	Polímero modificado por 4-dimetilamino-3-metil- 2-butanona	Polímero no modificado
M_n , peso molecular (a)	43.000	58.000
5 Índice de heterogeneidad (b)	1,32	1,25
Viscosidad inherente (c)	0,80	0,80
Nitrógeno, porcentaje en peso (d)	0,087	Nada

- (a) Los pesos moleculares han sido determinados por medio de curvas de cromatografía de permeación en gel utilizando el procedimiento descrito por G. Kraus y C.J. Stacy, J. Poly. Sci: Symposium 43, 329-343 (1973).
- (b) Cociente del peso molecular medio (M_w) por el número de peso molecular medio (M_n).
- 15 (c) La viscosidad inherente ha sido determinada de acuerdo con el procedimiento descrito en la patente de los Estados Unidos núm. 3.278.508, columna 20, Nota a, con la modificación que consiste en que la solución no ha sido filtrada a través de un tubo de absorción de
- 20 azufre sino que se ha filtrado una muestra de la solución a través de un filtro de vidrio fritado de prosidad calidad C, penetrando la solución directamente, bajo presión, en el viscosímetro.
- (d) Determinado utilizando el método microcoulométrico de
- 25 Dohrmann.

El índice de viscosidad, el punto de descongelación, y la cizalladura sónica, que se indica en la Tabla II, han sido determinados en soluciones en aceite del polímero preparado para una viscosidad 74 ± 2 SUS a 99 ± 0.1 C.

30 (210°F) utilizando un aceite para motor de primera calidad

como se indica en la Composición I.

COMPOSICION I

	<u>Porcentaje en Volumen</u>
	Aceite SAE 10 Mid-Continent 66,76
5	Aceite SAE 20 Mid-Continent 19,89
	Phil-Ad 100 ^(a) 8,15
	Lubrizol 934 ^(b) 4,07
	Lubrizol 1395 ^(c) 0,73
	Paraflow 46 ^(d) 0,40
10	(a) Sulfonato cálcico de petróleo disponible en el comercio.
	(b) Ester alquilo succínico disponible en el comercio.
	(c) Dialquilditiofosfato de zinc disponible en el comercio.
	(d) Agente mejorador reductor de temperatura de descongelación disponible en el comercio.

15

TABLA II

	<u>Polímero modificado con 4-Dimetilamino-3-metil- 2-butanona</u>	<u>Polímero no modificado</u>
	Concentración, porcentaje en peso (a) 2,2	2,0
20	Indice de viscosidad ^(b) 159	151
	Punto de descongelación, °C. (°F) ^(c) -40(-40)	-34,4 (-30)
	Cizalladura sónica, pérdida de viscosidad SUS ^(d) 0,6	0,2
25	(a) Según las necesidades para obtener una viscosidad SUS de 74 ₊₂ a 100°C. (210°F) en la fórmula para aceite de motor I.	
	(b) ASTM D2270-75.	
	(c) ASTM D97-66.	
30	(d) La viscosidad SUS a 100°C. (210°F) de una solución al 2% en peso de polímero en un aceite de base se deter-	

mina antes y después de una irradiación durante 6,5 minutos a una temperatura de 38°C. (100°F) de la envoltura de un oscilador sónico Ratheon modelo DF-101 que funciona a 10 kilociclos por segundo. La viscosidad SUS se determina de acuerdo con ASTM D455-74.

Estos datos ilustran el hecho de que la modificación del copolímero no altera apreciablemente el índice de viscosidad, el punto de descongelación, o la cizalladura sónica de las composiciones de aceite que contienen los copolímeros según la invención.

E J E M P L O II

Esta operación ilustra la eficacia del copolímero según la invención modificado como aditivo de aplicaciones múltiples, que se emplea al mismo tiempo para mejorar la viscosidad y como detergente sin cenizas.

Como prueba preliminar de dispersancia se ha utilizado una prueba de laboratorio llamada "Carbon Spot Test", que se describe de manera general en la patente de los Estados Unidos núm. 3.401.117. Esta prueba consiste en agitar 50 miligramos de negro de carbono en 10 gramos de aceite de lubricación SAE 10 conteniendo 4% del aditivo que ha de ser probado. Una gota de la mezcla resultante se hace caer sobre un bloque de acero inoxidable pulido que ha sido calentado a 260°C. (500°F). La distancia a la que el negro de carbono es arrastrado hacia la extremidad del anillo de aceite resultante es una medición de la dispersancia del aditivo. Se utiliza para la calificación una escala arbitraria de 1 a 6 que corresponde a las calidades desde muy mala hasta excelente.

El negro de carbono en aceite sin otros aditivos da una

Indicación de 1, mientras que el aceite que contiene el dispersante comercial Lubrizol 925, succinimida de alquilo disponible en el comercio, tiene una calificación de 6. Utilizando esta prueba, el aceite conteniendo el polímero modificado de 4-dimetilamino-3-metil-2-butanona ha dado una calificación de 5+, mientras que el aceite conteniendo polímero no modificado ha obtenido la calificación 2. Esta calificación ilustra la neta mejora de dispersancia del mejorador de viscosidad que resulta del injerto del compuesto dimetilamino sobre la espina dorsal del polímero.

El copolímero modificado según la invención ha sido valorado, además, respecto a las propiedades de dispersión en la Prueba V-C de Secuencia de lodo y barniz a baja temperatura en un motor, según se describe en la publicación técnica especial ASTM 315F. El copolímero modificado según la invención se mezcló con una composición de aceite para motor de primera calidad en sustitución tanto del mejorador de viscosidad típico como del dispersante de lodo sin cenizas. Igualmente se valoraron composiciones de aceite comparativas conteniendo el mejorador de viscosidad típico, una en la cual se había omitido el dispersante de lodo sin cenizas, y una segunda composición de aceite comparativa que contenía la totalidad del conjunto de aditivos normales, es decir el mejorador de viscosidad típico y el dispersante más otros aditivos. Las composiciones sometidas a pruebas eran las siguientes:

30



COMPOSICION IIPorcentaje en Volumen

	<u>Composición se</u> <u>gún la inven-</u> <u>ción</u>	<u>Composición co</u> <u>mercial sin dis</u> <u>persante</u>	<u>Composición</u> <u>comercial</u> <u>completa</u>	
5	Aceite SAE 10 Mid-Continent	69,13	69,22	64,96
	Aceite SAE 20 Mid-Continent	20,00	20,00	20,00
	Phil-Ad 100	7,00	7,00	7,00
	Lubrizol 1395	1,22	1,22	1,22
10	Exxon ECA 5118 ^(a)	0,60	0,60	0,60
	Lubrizol 934	-	-	4,10
	Polímero modifi cado	2,05	-	-
	Phil-Ad VII ^(R) (b)	-	1,96	2,12

(a) Adyuvante de rebaja de temperatura de descongelación.

15

(b) Mejorador de viscosidad constituido por copolímero de butadieno-estireno hidrogenado disponible en el comercio.

Los resultados de la Prueba V-C de Secuencia

Ford se indican en la Tabla III.

20

TABLA III

	<u>Composición se</u> <u>gún la inven-</u> <u>ción</u>	<u>Composición co</u> <u>mercial sin</u> <u>dispersante</u>	<u>Composición</u> <u>comercial</u> <u>completa</u>	
	Lodo de motor medio (10=limpio)	9,2	6,6	9,4
25	Barniz medio en fal dilla de pistón (10=limpio)	8,0	6,4	7,4
	Barniz medio de mo tor (10= limpio)	8,4	6,9	7,5
	Atascamiento de fil tro de aceite, %	0	10	0
30	Atascamiento de ani llos de aceite, %	0	0	0
	Nº de anillos de com presión pegados	Nada	Nada	Nada

Estos datos ilustran el hecho de que el copolí-
mero modificado con 4-dimetilamino-3-metil-2-butanona
según la invención permite obtener una dispersancia equi-
valente o superior a la que se obtiene con el dispersante
comercial Lubrizol 934.

E J E M P L O III

Esta operación ilustra la utilización del p-
dimetilaminobenzaldehído para la preparación de un me-
jorador de viscosidad dotado de propiedades de disper-
sión de acuerdo con la invención.

Un copolímero de butadieno-estireno hidrogenado ha sido modificado de acuerdo con la invención utilizando el procedimiento indicado en el Ejemplo I, con la excepción de que se utilizaron 13 milimoles de p-dimetilaminobenzaldehído por 100 partes de polímero en lugar de 24 milimoles de 4-dimetilamino-3-metil-2-butanona. Las propiedades del polímero modificado con p-dimetilaminobenzaldehído se indican en la Tabla IV.

TABLA IV

	<u>Polímero modificado con p-Dimetilaminobenzaldehído.</u>	<u>Polímero no modificado</u>
M_n , peso molecular	59.000	58.000
Indice de Heterogeneidad	1,38	1,25
Viscosidad inherente	0,83	0,80
Nitrógeno, porcentaje en peso	0,13	0

Utilizando el procedimiento y la Composición I del Ejemplo I, se determinaron el índice de viscosidad, el punto de descongelación y la cizalladura sónica del polímero modificado con p-dimetilaminobenzaldehído según

La invención. Los resultados se indican en la Tabla V:

TABLA V

	<u>Polímero modificado con</u> <u>p-dimetilaminobenzaldehí</u> <u>do</u>	<u>Polímero no</u> <u>modificado</u>	
5	Concentración, por- centaje en peso ^(a)	1,75	2,0
	Índice de viscosidad	167	151
	Punto de descongela- ción, °C. (°F)	-37,2 (-35)	-34,4 (-30)
10	Cizalladura sónica, pérdida de viscosi- dad SUS	0,1	0,2

(a) Según se necesita para obtener una viscosidad SUS de 74±2 a 99°C. (210°F) en la Composición I para aceite de motor.

15 Estos datos indican que la modificación del copolímero no ha perjudicado su rendimiento como agente mejorador del índice de viscosidad. Una calificación de 5 en la prueba "Carbon Spot Test" confirma sus excelentes propiedades de dispersión.

20 E J E M P L O IV

Esta operación ilustra la utilización del 3-dime-
tilaminopropionitrilo para la preparación de un mejorador
de viscosidad dotado de propiedades de dispersión de
acuerdo con la invención.

25 Se modificó un copolímero de butadieno-estire-
no hidrogenado de acuerdo con la invención utilizando el
procedimiento indicado en el Ejemplo I con la excepción
de que se utilizaron 24 milimoles de 3-dimetilaminopropio-
nitrilo por 100 partes de copolímero en lugar de la 4-dime-
30 tilamino-3-metil-2-butanona, para preparar un copolímero

modificado según la invención. Las propiedades del copolímero modificado con 3-dimetilaminopropionitrilo se indican en la Tabla VI:

TABLA VI

	<u>Polímero modificado con 3-Dimetilaminopropionitrilo</u>	<u>Polímero no modificado</u>	
5	M_n , peso molecular	39.000	58.000
	Indice de Heterogeneidad	1,50	1,25
10	Viscosidad inherente	0,85	0,80
	Nitrógeno, porcentaje en peso	0,081	0

Utilizando el procedimiento y la Composición I del Ejemplo I, se determinaron el índice de viscosidad, el punto de descongelación, y la cizalladura sónica del copolímero modificado con 3-dimetilaminopropionitrilo según la invención. Los resultados se indican en la Tabla VII:

TABLA VII

	<u>Polímero modificado con 3-Dimetilaminopropionitrilo</u>	<u>Polímero no modificado</u>	
20	Concentración, porcentaje en peso ^(a)	1,92	2,0
	Indice de viscosidad	170	151
	Punto de descongelación, °C. (°F)	-40 (-40)	-34,4 (-30)
25	Cizalladura sónica, pérdida de viscosidad SUS	1,6	0,2

(a) Según se necesita para obtener una viscosidad SUS de 74±2 a 90°C. (210°F), en la Composición I de aceite para motor.

30

Estos datos indican que la modificación del copolímero no perjudica su rendimiento como mejorador del índice de viscosidad. Una valoración de 4 en la prueba "Carbon Spot Test" ha confirmado sus eficaces propiedades como dispersante.

E J E M P L O V

Esta operación ilustra la utilización de la 4-dietilamino-2-butanona para la preparación de un mejorador de viscosidad dotado de propiedades de dispersión de acuerdo con la invención.

Un copolímero de butadieno-estireno hidrogenado ha sido modificado de acuerdo con la invención utilizando el procedimiento indicado en el Ejemplo I, con la excepción que consiste en que se utilizaron 12 milimoles de 4-dietilamino-2-butanona por 100 partes de polímero en lugar de 4-dimetilamino-3-metil-2-butanona, y 1000 partes de ciclohexano en lugar de 1520 partes. El contenido de nitrógeno del polímero modificado resultante ha sido de 0,13% en peso. Como en el caso de los copolímeros modificados de los ejemplos anteriores, la modificación no ha perjudicado el rendimiento del mejorador de viscosidad. Una valoración de 5+ en la prueba de "Carbon Spot Test" ha ilustrado y confirmado las excelentes propiedades del copolímero modificado como agente de dispersión.

E J E M P L O VI

Se realizó una serie de operaciones para determinar la influencia de la relación molar entre 4-dimetilamino-3-metil-2-butanona y n-butilitio sobre el porcentaje en peso de nitrógeno incorporado por el proce-

dimiento de injerto en el copolímero de butadieno-estireno.

El procedimiento y la fórmula que se describen en el Ejemplo I han sido utilizados en estas operaciones con la excepción de que se utilizaron 1000 partes de ciclohexano en lugar de 1520 partes. Se utilizó n-butilitio a razón de 12 milimoles por cada 100 partes de polímero en todas las operaciones, mientras que el nivel de 4-dimetilamino-3-metil-2-butanona varió en la gama que corresponde a una relación molar de 0,8:1 a 2:1 entre la 4-dimetilamino-3-metil-2-butanona y el n-butilitio. El porcentaje de peso de nitrógeno incorporado en el copolímero ha sido esencialmente constante con un porcentaje en peso de $0,08 \pm 0,01$ en toda la gama de relación molar comprobada.

E J E M P L O VII

Se realizó una serie de operaciones para determinar la influencia del nivel de diluyente ciclohexano utilizado durante la metalación sobre la capacidad de tratamiento y el porcentaje en peso de nitrógeno incorporado en el copolímero modificado. El procedimiento y la fórmula que se indican en el Ejemplo I han sido utilizados en estas operaciones, con la excepción de que se cambió el nivel de ciclohexano desde 800 hasta 1500 partes por 100 partes de polímero. Con 800 partes de ciclohexano, la solución de polímero litiado era muy viscosa, haciendo que la reacción con la 4-dimetilamino-3-metil-2-butanona fuera algo más lenta, como lo evidencia la velocidad más lenta de la pérdida de color de la solución de copolímero hidrogenado litiado en comparación con las soluciones preparadas utilizando por lo menos 1000 partes de ciclohexano. No parece que existe correlación entre la cantidad

de nitrógeno incorporada en el polímero y la cantidad de diluyente ciclohexano utilizada.

E J E M P L O VIII

Esta operación ilustra la utilización de 1,4-diazobicyclo [2.2.2] octano (DABCO) como activador de litigación de compuesto polar en la fase de metalación.

El procedimiento general y la fórmula del Ejemplo I se modificaron utilizando varios niveles de DABCO en lugar de la tetrametiletilediamina, y dejando que la metalación continúe durante 1,5 a 24 horas. La Tabla VIII representa la influencia del nivel de DABCO y la influencia del tiempo sobre el porcentaje en peso de nitrógeno incorporado en el polímero cuando se efectúa el injerto con 4-dimetilamino-3-metil-2-butanona, y la dispersancia resultante en el aceite, de los copolímeros modificados resultantes.

TABLA VIII

DABCO, milimoles/100 partes de polímero	Metalación Tiempo, horas	Porcentaje en peso de Nitrógeno incorporado	Dispersancia para ración de la prueba "Carbon Spot-Test"
12	1,5	0,004	2+
24	1,5	0,01	3
42	1,5	0,01	3+
42	24	0,07	5

Estos datos ilustran el hecho de que el DABCO puede utilizarse como activador de metalación, y que se necesita un nivel más alto o un tiempo de reacción más largo, o ambos, para obtener una concentración de nitrógeno tan elevado y una dispersancia simultánea tan buena como cuando se emplea tetrametiletilediamina.

Todo aquello que sea accesorio en la realización del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utilizadas en la ejecución de la invención deberán tomarse como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las particularidades características.

La solicitante se reserva el derecho de obtención de los oportunos Certificados de Adición complementarios por las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera aconsejar la práctica.

15

20

25

30

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un poli-
mero hidrocarbonado injertado con organonitrógeno, c a -
r a c t e r i z a d o por:

- 5 (a) la metalación de un copolímero hidrocarbonado de die-
no/monovinilareno conjugado definido porque:
- (aa) contiene de 20 a 70% en peso de monovinilareno
polimerizado;
- 10 (bb) presenta un contenido de 15 a 35% en peso de po-
livinilareno en bloques, si el copolímero hidro-
carbonado contiene un bloque de copolímero alea-
torio;
- (cc) tiene un peso molecular que hace que el polímero
sea adecuado para la solubilidad en aceite;
- 15 (dd) ha sido hidrogenado para saturar por lo menos el
95% de los enlaces olefínicos dobles y menos de
5% de los enlaces aromáticos dobles, y
- (b) se hace reaccionar el copolímero metalado con por lo
menos un compuesto organonitrogenado representado por
20 las fórmulas:



en las cuales,

25 R^3 que puede ser idéntico o diferente, es un radical
alquilo, cicloalquilo, arilo, o una combinación de
radicales alquilo, cicloalquilo y arilo;

30 Q es un radical hidrocarbonado que tiene una valencia
de $n+1$ y es un radical alifático saturado, cicloali-
fático saturado, aromático, o un radical combinado de
radical alifático saturado, radical cicloalifático
saturado y radical aromático.

X es un grupo funcional capaz de reaccionar en una relación de 1 a 1 con un equivalente de metal polímero;

Y es un radical m-valente y es un grupo funcional o es un hidrocarbano que contiene un grupo funcional capaz de reaccionar en una relación de 1 a 1 con un equivalente de metal polímero, n es un número entero igual por lo menos a 1 y m es igual a 2 ó 3.

2). Procedimiento para la producción de un polímero hidrocarbonado injertado con organonitrógeno, según la reivindicación 1), caracterizado porque dicha metalización se efectúa en presencia de un complejo formado por la combinación de un compuesto organolitio con un promotor polar de metalación.

3). Procedimiento para la producción de un polímero hidrocarbonado injertado con organonitrógeno, según reivindicaciones 1) y 2), en el que se realiza una fase operativa subsiguiente de obtención de una composición de aceite estable a la cizalladura, caracterizado porque en dicha operación se incorpora de 0,5 a 10 volúmenes por 100 volúmenes de un copolímero conteniendo nitrógeno en un aceite mineral, estando el porcentaje basado en la cantidad total de aceite sin contar otros aditivos.

4). Procedimiento para la producción de un polímero hidrocarbonado injertado con organonitrógeno, según la reivindicación 3), caracterizado porque en dicha fase se utiliza un copolímero que tiene un contenido de nitrógeno de 0,01 a 5% en peso, un contenido de vinilo basado en el dieno conjugado, de 20 a 95% antes de la hidrogenación, y un número de peso molecular medio de 20.000 a 300.000.

5) Procedimiento para la producción de un polí-
mero hidrocarbonado injertado con organonitrógeno, según
las reivindicaciones 3) ó 4), caracterizado porque el co-
polímero conteniendo nitrógeno tiene un número de peso
5 molecular medio de 25.000 a 100.000.

6). "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE UN POLÍ-
MERO HIDROCARBONADO INJERTADO CON ORGANONITRÓGENO".

Todo según queda expuesto y reivindicado en la
presente Memoria, que consta de treinta y nueve hojas
10 foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

MADRID, 21 de Agosto de 1.978.

P.A.
Modesto Polo
P.F.

15

20

25

30

