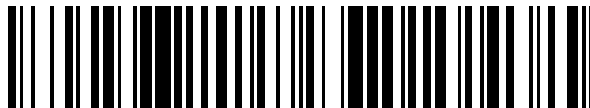


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 941 699**

51 Int. Cl.:

C10M 107/28 (2006.01)

C10M 145/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.11.2021** E 21210986 (2)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.01.2023** EP 4015604

54 Título: **Copolímeros de acrilato-olefina como fluidos de base de alta viscosidad**

30 Prioridad:

18.12.2020 EP 20215450

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

24.05.2023

73 Titular/es:

**EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**MAIER, STEFAN KARL;
JANSSEN, DIETER;
ZIEGLER, FABIAN;
SCHÖLLER, KATRIN y
HILF, STEFAN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 941 699 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Copolímeros de acrilato-olefina como fluidos de base de alta viscosidad

5 Campo técnico de la invención

La invención se refiere a copolímeros de acrilato-olefina y a un procedimiento para la preparación de estos polímeros. La presente invención también se refiere a composiciones de lubricantes que comprenden estos copolímeros, así como al uso de estos copolímeros como aditivo de lubricante o fluido de base sintética en una composición de aceite lubricante, preferentemente en una composición de aceite para engranajes, una composición de aceite de transmisión, un composición de aceite hidráulico, una composición de aceite de motor, una composición de aceite marino, una composición de aceite lubricante industrial o en una grasa.

15 Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere al sector de la lubricación. Los lubricantes son composiciones que reducen la fricción entre superficies. Además de permitir libertad de movimiento entre dos superficies y reducir el desgaste mecánico de las superficies, un lubricante también puede inhibir la corrosión de las superficies y/o puede inhibir el daño a las superficies debido al calor o la oxidación. Los ejemplos de composiciones de lubricante incluyen, pero sin limitación, aceites de motor, fluidos de transmisión, aceites para engranajes, aceites lubricantes industriales, grasas y aceites para trabajar metales.

Los lubricantes contienen generalmente un fluido de base y cantidades variables de aditivos. Los fluidos de base convencionales son hidrocarburos, tales como aceites minerales. Comúnmente, los términos aceite de base o fluido de base se usan indistintamente. En el presente documento se utiliza fluido de base como un término general.

Se puede combinar una amplia diversidad de aditivos con el fluido de base, según el uso previsto del lubricante. Los ejemplos de aditivos de lubricantes incluyen, pero sin limitación, mejoradores del índice de viscosidad, espesantes, inhibidores de la oxidación, inhibidores de la corrosión, agentes dispersantes, aditivos de alta presión, agentes antiespumantes y desactivadores de metales.

Los fluidos de base no poliméricos típicos son menos eficaces como lubricantes, debido a su baja viscosidad y su viscosidad aún más reducida a temperaturas de operación elevadas. Por lo tanto, se utilizan aditivos poliméricos para espesar el aceite de base y reducir el cambio de viscosidad con el cambio de temperatura. El término índice de viscosidad (VI) se utiliza para describir este cambio de viscosidad con la temperatura. Cuanto menor sea el VI, mayor será el cambio de viscosidad con la temperatura, y viceversa. Por lo tanto, se desea un VI alto para las formulaciones de lubricantes. Para mejorar el VI, se pueden añadir aditivos poliméricos o mejoradores del índice de viscosidad (VII) a una formulación de lubricante.

Es bien sabido en la técnica que los acrilatos de alquilo no se recomiendan en la aplicación de mejoradores del VI, y los mejoradores del VI comerciales están basados en metacrilatos. Aunque existe literatura (Rashad et al. J. of Petr. Sci. and Engineering 2012, 173-177; Evin et al. J. of Sol. Chem 1994, 325-338) y patentes (documento WO 96/17517), se sabe en general que el rendimiento de los poli(acrilatos) como mejoradores del VI es inferior al de los polimetacrilatos. Especialmente, en el documento WO 96/17517 se menciona que se descubrió inesperadamente que los ésteres de poli(acrilato de alquilo) normalmente no logran reducir adecuadamente el efecto de la temperatura sobre la viscosidad cuando se utilizan en los fluidos hidráulicos.

El inconveniente de añadir aditivos poliméricos a una formulación de lubricante es que sufrirán una tensión de cizallamiento y se degradarán mecánicamente con el tiempo. Los polímeros de mayor peso molecular son mejores espesantes, pero serán más propensos a la tensión de cizallamiento que da lugar a la degradación del polímero. Para disminuir la cantidad de degradación del polímero, se puede disminuir el peso molecular de un polímero, obteniendo así un polímero más estable al cizallamiento. Estos polímeros de bajo peso molecular estables al cizallamiento ya no son espesantes muy eficaces y deben usarse en concentraciones superiores en el lubricante para alcanzar la viscosidad deseada. Estos polímeros de bajo peso molecular tienen generalmente pesos moleculares inferiores a 20.000 g/mol y también se denominan fluidos de base sintética de alta viscosidad. Los fluidos de base de alta viscosidad se utilizan para elevar el VI y espesar formulaciones de lubricantes con requisitos exigentes de estabilidad al cizallamiento. Una aplicación típica son los aceites para engranajes a los que se demandan requisitos muy exigentes debido a la alta tensión mecánica y al amplio intervalo de temperatura que experimentan en operación.

Los productos típicos en este mercado son las polialfaolefinas (PAO) de alta viscosidad y las polialfaolefinas de metaloceno (mPAO), que normalmente se comercializan en intervalos de viscosidad de 40 a 300 cSt a 100 °C (Choudary et al. Lubr. Sci. 2012, 23-44), cuya característica clave son las buenas propiedades de manipulación en términos de viscosidad, dado que estos fluidos de base son de naturaleza polimérica y proporcionan un índice de viscosidad mejorado. Sin embargo, su debilidad es la baja polaridad. Debido a la naturaleza apolar de los aceites de base PAO, los paquetes DI y los productos de envejecimiento se disuelven de forma deficiente en el aceite, lo que provoca diversos problemas.

Se ha descrito ya que se proporciona una mayor polaridad mediante copolímeros de alfa-olefinas con maleatos (documento DE3223694), copolímeros de alfa-olefinas y acrilatos (documento DE2243064), copolímeros de alfa-olefinas y metacrilatos (documento EP0471266) o terpolímeros basados en los monómeros mencionados anteriormente (documento WO2020078770). Alternativamente, pueden aplicarse poliésteres compatibles con aceite (documento WO0146350), poli((met)acrilatos de alquilo) (documento DE102010028195) o poliviniléteres (documento US20130165360). Una gran ventaja cuando se usan fluidos de base polares de alta viscosidad es que no se deben usar fluidos polares de baja viscosidad, tales como ésteres, como compatibilizadores para los aditivos de lubricante polares. Se sabe que los fluidos polares de baja viscosidad causan problemas con los revestimientos y los sellos, lo que es menos problemático con los fluidos de alta viscosidad.

Los productos existentes, tales como las polialfaolefinas (PAO), no tienen el nivel de rendimiento necesario para algunas aplicaciones. También existe la necesidad de proporcionar soluciones alternativas en el sector de los aceites para engranajes industriales y no solo para los lubricantes industriales. En particular, sería deseable reemplazar las polialfaolefinas de alta viscosidad existentes, ya que estos productos son caros y no proporcionan una solubilidad suficiente para los componentes fundamentales de la formulación.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención era proporcionar fluidos de base sintética muy estables al cizallamiento o aditivos de aceite lubricante que, en las composiciones de aceite lubricante, tengan una influencia positiva sobre la solubilidad del aceite y la solubilidad de los componentes, así como sobre el rendimiento a baja temperatura. Además, estos nuevos polímeros deberán poder espesar un aceite a la viscosidad deseada. Estos polímeros muy estables al cizallamiento también deben tener un alto índice de viscosidad, un alto punto de inflamación y una buena estabilidad termooxidativa.

Breve resumen de la invención

Los inventores de la presente invención han descubierto, sorprendentemente, que los copolímeros de acrilato-olefina tal como se definen en la reivindicación 1 son útiles como aditivos de aceite lubricante muy estables al cizallamiento o fluidos de base sintética, dependiendo de su tasa de tratamiento en la composición de lubricante. Los copolímeros de acrilato-olefina según la invención tienen un índice de viscosidad más alto que sus contrapartes de metacrilato tal como se ejemplifica en la parte experimental de la presente invención, lo que fue inesperado. Los inventores de la presente invención han descubierto que las cadenas laterales del polímero resultante que se derivan del monómero de acrilato, pero también de la alfa-olefina, son cruciales para lograr una combinación de alto VI y buenas propiedades a baja temperatura.

Un primer aspecto de la invención es un copolímero de acrilato-olefina tal como se define en la reivindicación 1.

Un segundo aspecto de la invención es un procedimiento para preparar estos copolímeros tal como se define en la reivindicación 13.

Un tercer aspecto de la invención es una composición de lubricante que comprende al menos un aceite de base y al menos un copolímero según la invención tal como se define en la reivindicación 14.

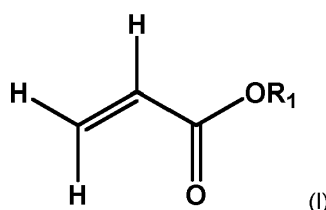
Un cuarto aspecto de la invención es el uso de estos copolímeros como aditivo de lubricante o fluido de base sintética en una composición de aceite lubricante, preferentemente en una composición de aceite para engranajes, una composición de aceite de transmisión, una composición de aceite hidráulico, una composición de aceite de motor, una composición de aceite marino, una composición de aceite lubricante industrial o en una grasa.

Descripción detallada de la invención

Copolímero según la invención

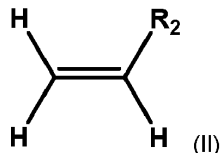
La presente invención se refiere a un copolímero que comprende:

- a) del 65 al 90% en peso, con respecto al peso total del copolímero, de unidades monoméricas derivadas de al menos un acrilato de fórmula (I),



en la que R₁ significa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 6 a 12 átomos de carbono,

b) del 10 al 35% en peso, con respecto al peso total del copolímero, de unidades monoméricas derivadas de al menos una alfa-olefina no funcionalizada de fórmula (II),



en la que R₂ significa un grupo alquilo lineal que tiene de 6 a 16 átomos de carbono,

y

c) del 0 al 10% en peso de unidades monoméricas derivadas de al menos un monómero seleccionado de la lista que consiste en metacrilamidas, fumaratos, maleatos o una mezcla de los mismos, con respecto al peso total del copolímero, y

en el que el copolímero tiene una viscosidad cinemática de 80 a 600 cSt a 100 °C según la norma ASTM D 445, y

en el que el copolímero comprende del 0 al 22% en peso de unidades monoméricas derivadas de monómeros con un grupo alquilo lineal que tiene más de 8 átomos de carbono, con respecto al peso total del copolímero.

Según un aspecto de la invención, se prefiere que el copolímero comprenda del 0 al 20% en peso, de forma más preferida del 0 al 18% en peso, de unidades monoméricas derivadas de monómeros con un grupo alquilo lineal que tiene más de 8 átomos de carbono, con respecto al peso total del copolímero.

Según otro aspecto de la invención, se prefiere que el copolímero tenga una viscosidad cinemática a 100 °C de 100 a 500 cSt según la norma ASTM D 445, de forma más preferida de 150 a 400 cSt según la norma ASTM D 445, de forma más preferida de 150 a 350 cSt según la norma ASTM D 445.

Según otro aspecto preferido de la invención, el contenido total de unidades monoméricas derivadas de los monómeros a) y b) en el copolímero de la invención totaliza hasta el 90% en peso, de forma más preferida totaliza hasta el 95% en peso, de forma aún más preferida totaliza hasta el 98% en peso, de la forma más preferida totaliza hasta el 100% en peso, con respecto al peso total del copolímero.

Según otro aspecto preferido de la invención, el contenido total de unidades monoméricas derivadas de los monómeros a), b) y c) en el copolímero de la invención totaliza hasta el 90% en peso, de forma más preferida totaliza hasta el 95% en peso, de forma aún más preferida totaliza hasta el 98% en peso, de la forma más preferida totaliza hasta el 100% en peso, con respecto al peso total del copolímero.

El acrilato a) de fórmula (I) se refiere a ésteres de ácido acrílico con alcoholes de cadena lineal o ramificada que tienen de 6 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 6 a 10 átomos de carbono, de forma más preferida de 8 a 10 carbonos. El término abarca ésteres acrílicos individuales con un alcohol de una determinada longitud, así como mezclas de ésteres acrílicos con alcoholes de diferentes longitudes.

Según un aspecto de la invención, se prefiere que R¹ en el monómero de acrilato de fórmula (I) sea un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, de forma más preferida un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 8 a 10 átomos de carbono. Los acrilatos a) particularmente preferidos de fórmula (I) son acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-propilheptilo, acrilato de n-octilo o una mezcla de los mismos.

Según la presente invención, se prefiere que el copolímero de la invención comprenda del 70 al 90% en peso, de forma más preferida del 75 al 90% en peso, de unidades monoméricas derivadas del monómero de acrilato a) de fórmula (I), con respecto al peso total del copolímero.

Según la presente invención, se prefiere que el copolímero de la invención comprenda del 10 al 30% en peso, de forma más preferida del 10 al 25% en peso, de unidades monoméricas derivadas de la alfa-olefina no funcionalizada b) de fórmula (II), con respecto al peso total del copolímero. Las alfa-olefinas no funcionalizadas b) particularmente preferidas de fórmula (II) se seleccionan del grupo que consiste en deceno, dodeceno, tetradeceno, hexadeceno o una mezcla de los mismos.

Según un aspecto preferido de la presente invención, el copolímero tiene un peso molecular promedio en peso de 5000 a 30000 g/mol, preferentemente de 7000 a 25000 g/mol, de forma aún más preferida de 8000 a 20000 g/mol según la norma DIN 55672-1.

En la presente invención, los pesos moleculares promedio en peso (M_w) o los pesos moleculares promedio en número (M_n) de los copolímeros se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando patrones de calibración de PMMA según la norma DIN 55672-1 utilizando las condiciones de medición siguientes:

5 Eluyente: tetrahidrofurano (THF)

Temperatura de operación: 35 °C

10 Columnas: el conjunto de columnas consiste en cuatro columnas: dos columnas SDV 106 Å, una columna SDV 104 Å y una columna SDV 103 Å (PSS Standards Service GmbH, Maguncia, Alemania), todas con un tamaño de 300 x 8 mm y un tamaño de partícula promedio de 10 µm

15 Caudal: 1 ml/min

Volumen inyectado: 100 µl

Instrumento: Agilent serie 1100 que consiste en un inyector automático, una bomba y un horno de columna

20 Dispositivo de detección: un detector de índice de refracción de Agilent serie 1100.

Preferentemente, los copolímeros de la invención tienen un grado muy bajo de reticulación y una estrecha distribución del peso molecular, lo que contribuye aún más a su resistencia al cizallamiento. El bajo grado de reticulación y el estrecho peso molecular se reflejan en el índice de polidispersidad de los copolímeros. Preferentemente, el índice de polidispersidad (PDI) de los copolímeros según la invención se encuentra en el intervalo de 1,0 a 4,0, de forma más preferida de 1,5 a 3,5. Un índice de polidispersidad en el intervalo de 1,0 a 3,5 se considera óptimo para la mayor parte de las aplicaciones industriales con respecto a la resistencia al cizallamiento de los copolímeros. El índice de polidispersidad se define como la relación entre el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número (M_w/M_n).

30 Según un aspecto preferido de la presente invención, el copolímero de la invención tiene un punto de inflamación COC superior a 250 °C según la norma ASTM D92.

35 Los copolímeros de la invención comprenden opcionalmente unidades monoméricas derivadas del monómero c), que se selecciona de la lista que consiste en metacrilamidas, fumaratos, maleatos o una mezcla de los mismos. Preferentemente, la cantidad de unidades monoméricas derivadas del monómero c) en el copolímero resultante de la invención es del 0 al 10% en peso, preferentemente del 0 al 7% en peso, de forma más preferida del 0 al 5% en peso, de forma aún más preferida del 0 al 3% en peso, con respecto al peso total del copolímero. Los monómeros c) especialmente preferidos son maleato de di-2-etilhexilo, N-3-dimetilaminopropilmetacrilamida, fumarato de di-2-etilhexilo o una mezcla de los mismos.

40 Sorprendentemente, se ha observado que la incorporación de unidades monoméricas c) en el copolímero permite una conversión completa de las alfa-olefinas no funcionalizadas b) y, por lo tanto, no se necesita una etapa final de destilación al final de la copolimerización.

45 Según un aspecto preferido de la presente invención, además de las unidades monoméricas derivadas de los monómeros a), b) y opcionalmente c), el copolímero de acrilato-olefina de la invención comprende además del 0 al 10% en peso, de forma más preferida del 0 al 6% en peso, con respecto al peso total del copolímero, de unidades monoméricas derivadas de al menos un monómero d) seleccionado de entre (met)acrilatos de alquilo, ésteres vinílicos o una mezcla de los mismos. Los monómeros d) particularmente preferidos son metacrilato de laurilo (LMA), metacrilato de estearilo (SMA) o laurato de vinilo (VLA).

50 Según otro aspecto preferido de la presente invención, el contenido total de unidades monoméricas de los monómeros a), b) c) y d) totaliza hasta el 95% en peso, de forma más preferida el 98% en peso, de forma aún más preferida el 100% en peso,

55 Según otro aspecto preferido de la invención, cuando el copolímero consiste en unidades monoméricas derivadas de monómeros a), b), opcionalmente c) y opcionalmente d), el copolímero comprende del 0 al 22% en peso, de forma más preferida del 0 al 20% en peso, de forma aún más preferida del 0 al 18% en peso, de unidades monoméricas derivadas de monómeros a), b), c) y d) con un grupo alquilo lineal que tiene más de 8 átomos de carbono, con respecto al peso total del copolímero.

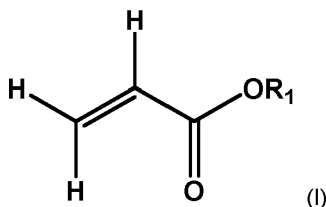
60 Según la invención, el copolímero es un copolímero estadístico, con una distribución secuencial de las unidades monoméricas derivadas de los monómeros a) y b) y opcionalmente los monómeros c) y d).

65

Copolímeros preferidos de la invención

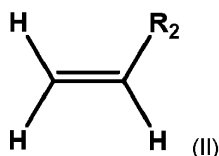
Según un aspecto preferido de la invención, el copolímero comprende:

- 5 a) del 65 al 90% en peso, de forma más preferida del 70 al 90% en peso, de forma aún más preferida del 75 al 90% en peso, con respecto al peso total del copolímero, de unidades monoméricas derivadas de al menos un acrilato de fórmula (I),



- 10 en la que R₁ significa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 8 a 10 átomos de carbono,

- 15 b) del 10 al 35% en peso, de forma más preferida del 10 al 30% en peso, de forma aún más preferida del 10 al 25% en peso, con respecto al peso total del copolímero, de unidades monoméricas derivadas de al menos una alfa-olefina no funcionalizada de fórmula (II),



en la que R₂ significa un grupo alquilo lineal que tiene de 8 a 12 átomos de carbono,

- 20 c) del 0 al 10% en peso, de forma más preferida del 0 al 5% en peso, de forma aún más preferida del 0 al 3% en peso, de unidades monoméricas derivadas de al menos un monómero seleccionado de la lista que consiste en metacrilamidas, fumaratos, maleatos o un mezcla de los mismos, con respecto al peso total del copolímero, y

25 en el que el copolímero tiene una viscosidad cinemática de 80 a 600 cSt a 100 °C según la norma ASTM D 445, y

en el que el copolímero comprende del 0 al 22% en peso, preferentemente del 0 al 18% en peso, de unidades monoméricas derivadas de monómeros con un grupo alquilo lineal que tiene más de 8 átomos de carbono, con respecto al peso total del copolímero.

- 30 Según una forma de realización preferida, el contenido total de unidades monoméricas de monómeros a), b) y c) totaliza hasta el 95% en peso, de forma más preferida el 98% en peso, de forma aún más preferida el 100% en peso, con respecto al peso total del copolímero.

35 Según una forma de realización preferida, el copolímero comprende además del 0 al 10% en peso, de forma más preferida del 0 al 6% en peso, con respecto al peso total del copolímero, de unidades monoméricas derivadas de al menos un monómero d) seleccionado de entre (met)acrilatos de alquilo, éster de vinilo o una mezcla de los mismos. Los monómeros d) particularmente preferidos son metacrilato de laurilo (LMA), metacrilato de estearilo (SMA) o laurato de vinilo (VLA).

- 40 Según una forma de realización preferida, el contenido total de unidades monoméricas de monómeros a), b), c) y d) totaliza hasta el 95% en peso, de forma más preferida el 98% en peso, de forma aún más preferida el 100% en peso.

Procedimiento para preparar el copolímero según la invención

- 45 Según la presente invención, los polímeros mencionados anteriormente se preparan siguiendo el procedimiento que comprende las etapas siguientes:

- i) proporcionar una composición de monómeros tal como se ha descrito anteriormente; y
50 ii) iniciar la polimerización por radicales en la composición de monómero.

La polimerización por radicales libres estándar se detalla, entre otros, en la Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, sexta edición. En general, se utiliza para este fin un iniciador de polimerización y, opcionalmente, un agente de transferencia de cadena.

55

La polimerización se puede llevar a cabo a presión estándar, presión reducida o presión elevada.

Para la copolimerización por radicales de olefinas con acrilatos, la temperatura de polimerización es crítica. En general, la temperatura de copolimerización se encuentra en el intervalo de 140 a 180 °C, preferentemente de 150 a 170 °C.

La etapa de polimerización ii) se puede realizar con o sin dilución en aceite. Preferentemente, la etapa de polimerización (ii) se realiza sin dilución en aceite ni ningún disolvente.

Preferentemente, la etapa (ii) comprende la adición de un iniciador radicalario. Preferentemente, el iniciador radicalario se selecciona de entre peróxido de di-terc-butilo o peróxido de dicumilo. Preferentemente, la cantidad total de iniciador radicalario con respecto al peso total de la mezcla de monómeros es del 0,01 al 5% en peso, de forma más preferida del 0,1 al 1% en peso. Preferentemente, la cantidad total de iniciador radicalario se añade en continuo durante el transcurso de la reacción de copolimerización (ii).

Preferentemente, la etapa de copolimerización (ii) se realiza alimentando los monómeros de acrilato a), y opcionalmente los monómeros c) o cualquier otro comonómero, junto con el iniciador a los monómeros de alfa-olefina no funcionalizada b). Preferentemente, el tiempo de reacción total de la polimerización por radicales es de 2 a 5 horas, de forma más preferida de 3 horas.

En otro aspecto preferido de la invención, opcionalmente se realiza una tercera etapa iii), correspondiente a una etapa de destilación para eliminar el monómero de alfa-olefina b) sin reaccionar. Preferentemente, el monómero de alfa-olefina b) residual sin reaccionar se elimina por destilación a 150 °C y presiones tan bajas como 5 mbar utilizando un evaporador rotatorio. Ventajosamente, no es necesaria la etapa de destilación iii) cuando el copolímero de la invención comprende unidades monoméricas derivadas del monómero c). Se ha observado sorprendentemente que pequeñas cantidades de monómeros c) (inferiores al 10% en peso, de forma más preferida inferiores al 5% en peso, con respecto al peso total del copolímero) mejoran la conversión de las olefinas durante la copolimerización (menos del 1% en peso de alfa-olefina b) residual sin reaccionar, de tal manera que no se necesita la etapa de destilación iii).

Composiciones de aceite lubricante

Tal como se ha indicado anteriormente, la presente invención también se refiere a una composición de aceite lubricante que comprende al menos un aceite de base y al menos un copolímero tal como se define en la presente invención.

Los aceites de base corresponden a aceites de base lubricantes, minerales, sintéticos o naturales, animales o vegetales, adecuados para su uso/elegidos en función del uso previsto.

Los aceites de base utilizados en la formulación de las composiciones de aceite lubricante según la presente invención incluyen, por ejemplo, bases convencionales seleccionadas de las categorías de bases de API (American Petroleum Institute) conocidas como Grupo I, Grupo II, Grupo III, Grupo IV y Grupo V. Las bases del Grupo I y II son materiales de aceite mineral (tales como aceites parafínicos y nafténicos) que tienen un índice de viscosidad (o VI) inferior a 120. El Grupo I se diferencia aún más del Grupo II en que este último contiene más del 90% de materiales saturados y el primero contiene menos del 90% de material saturado (es decir, más del 10% de material insaturado). El Grupo III se considera el nivel más alto de aceite de base mineral con un VI superior o igual a 120 y un nivel de materiales saturados superior o igual al 90%. Preferentemente, el aceite de base incluido en la composición de aceite lubricante de la presente invención se selecciona del grupo que consiste en aceites de base de los Grupos II y III de API. De la forma más preferida, la composición de lubricante comprende un aceite de base del Grupo III de API. Los aceites de base del Grupo IV son polialfaolefinas (PAO). Los aceites de base del Grupo V son ésteres y cualquier otro aceite de base no incluido en los aceites de base de los Grupos I al IV. Estos aceites de base se pueden usar individualmente o en forma de mezcla.

En una forma de realización preferida de la invención, la composición de aceite lubricante comprende del 0,1 al 99,9% en peso, preferentemente del 1 al 95% en peso, de al menos un aceite de base y del 0,1 al 99,9% en peso, preferentemente del 5% al 99% en peso, de al menos un copolímero según la presente invención, con respecto al peso total de la composición lubricante.

Las composiciones de aceite lubricante según la presente invención también pueden comprender cualquier otro aditivo adicional adecuado para su uso en las formulaciones. Estos aditivos incluyen mejoradores del índice de viscosidad adicionales, depresores del punto de fluidez, dispersantes, desemulsionantes, antiespumantes, aditivos de lubricidad, modificadores de fricción, antioxidantes, detergentes, tintes, inhibidores de la corrosión y/o odorantes.

Aplicaciones del copolímero de la invención

La invención también se refiere al uso del copolímero según la presente invención como aditivo de lubricante o fluido de base sintética en una composición de aceite lubricante, preferentemente en una composición de aceite para engranajes, una composición de aceite de transmisión, una composición de aceite hidráulico, una composición de aceite de motor, una composición de aceite marino, una composición de aceite lubricante industrial o en una grasa.

Parte experimental

5 La invención se ilustra adicionalmente en detalle a continuación con referencia a ejemplos y ejemplos comparativos, sin ninguna intención de limitar el alcance de la presente invención. Todos los porcentajes con respecto a los monómeros o los fluidos de base que se proporcionan en las tablas siguientes son porcentajes en peso (% en peso).

Abreviaturas

10	BF-26	viscosidad Brookfield medida a -26 °C
	BF-30	viscosidad Brookfield medida a -30 °C
	BV	viscosidad de compresión
15	BV40	viscosidad de compresión a 40 °C según la norma ASTM D445
	BV100	viscosidad de compresión a 100 °C según la norma ASTM D445
20	cSt	centistokes
	cP	centipoise
	DBPO	peróxido de di-terc-butilo
25	DCP	peróxido de dicumilo
	Dec	deceno
30	DEHF	fumarato de di-2-etilhexilo
	DEHM	maleato de di-2-etilhexilo
	DMAPMAM	N-3-dimetilamino-propilmetacrilamida
35	DoDec	dodeceno
	EHA	acrilato de 2-etilhexilo
40	EHMA	metacrilato de 2-etilhexilo
	HA	acrilato de hexilo
	HexDec	hexadeceno
45	Hitec [®] 2030	antiespumante disponible comercialmente de Afton
	Hitec [®] 307	paquete DI disponible comercialmente de Afton
50	Hitec [®] 3250	paquete DI disponible comercialmente de Afton
	IDA	acrilato de isodecilo
	IDMA	metacrilato de isodecilo
55	Ini	iniciador
	ITDA	acrilato de iso-tridecilo, disponible comercialmente de Aldrich
60	KV	viscosidad cinemática medida según la norma ASTM D445
	KV ₄₀	viscosidad cinemática medida a 40 °C según la norma ASTM D445
	KV ₁₀₀	viscosidad cinemática medida a 100 °C según la norma ASTM D445
65	LA	acrilato de laurilo, acrilato de dodecilo

ES 2 941 699 T3

	LMA	metacrilato de laurilo, 73% de C12, 27% de C14, todo lineal
5	Mn	peso molecular promedio en número
	MO	oleato de metilo
	Mw	peso molecular promedio en peso
10	n.m.	no medido
	nOA	acrilato de n-octilo
15	NB3080	Nexbase®3080; aceite de base del Grupo III de Neste con una KV100 de 7,9 cSt
	PAO100	aceite de base de polialfaolefina con una KV100 de 100 cSt de Chevron Phillips
	PAO4	aceite de base de polialfaolefina con una KV100 de 4 cSt
20	PAO6	aceite de base de polialfaolefina con una KV100 de 6 cSt
	PAO8	aceite de base de polialfaolefina de INEOS Durasyn 168 con una KV ₁₀₀ de 7,8 cSt
25	PAO8 I	aceite de base de polialfaolefina de INEOS Durasyn 128 con una KV ₁₀₀ de 7,8 cSt
	PDI	índice de polidispersidad
	PHA	acrilato de 2-propilheptilo
30	PP	punto de fluidez
	Priolube 3970	fluido de base de éster disponible de Croda
35	RC9420	paquete DI disponible comercialmente de Rheinchemie
	ReMo	contenido de monómeros residual
	SMA	metacrilato de estearilo, 35% de C16, 65% de C18, todo lineal
40	SL KRL20	pérdida por cizallamiento después de 20 horas de medición KRL determinada a 100 °C
	SL KRL100	pérdida por cizallamiento después de 100 horas de medición KRL determinada a 100 °C
45	TetDec	tetradeceno
	VI	índice de viscosidad
	VLA	laurato de vinilo
50	VPL 1-180	Evonik VISCOPLEX® 1-180, depresor del punto de fluidez
	VPL 1-300	Evonik VISCOPLEX® 1-300, depresor del punto de fluidez
55	Yubase 4	aceite de base del Grupo III de SK Lubricants con una KV ₁₀₀ de 4 cSt
	Procedimientos de ensayo	
	KV	ASTM D445
60	VI	ASTM D2270
	PP	ASTM D5950
65	Corrosión del cobre	ASTM D130
	Corrosión del acero	DIN ISO 7120

	TOST	ASTM D2893
5	RPVOT	ASTM D2272
	Espuma	ASTM D892
	KRL	CEC L-45-A-99
10	BF	ASTM D2983
	COC	ASTM D92

15 En la presente invención, la viscosidad de compresión (BV) del producto (producto obtenido de la reacción de polimerización) corresponde a la viscosidad cinemática (KV) del producto resultante de la polimerización medida según la norma ASTM D 445. Así, la viscosidad de compresión de los polímeros, BV40 y BV100, tal como se muestra en las tablas 1, 2, 3 y 4 siguientes, se midieron como viscosidad cinemática a 40 °C y 100 °C, respectivamente, según la norma ASTM D445.

20

Ejemplos

Síntesis 1: Acrilato puro (Ej. 39)*

25 Se alimentaron lentamente 1,62 g de DBPO (0,6% en peso con respecto a la cantidad de acrilato) disueltos en 270,0 g de EHA a 30,0 g de PAO8 en atmósfera de nitrógeno a 160 °C durante 3 horas. Después de agitar durante otra hora, la solución de polímero transparente e incolora resultante se enfrió y se usó en los experimentos posteriores sin purificación adicional.

30 *Síntesis 2: Copolímero de (met)acrilato/olefina con etapa de destilación (Ej. 8)*

35 Se alimentaron lentamente 3,6 g de DBPO (0,3% en peso con respecto al monómero en la alimentación) disueltos en 1200 g de EHA a 300 g (0,33 equivalentes molares con respecto al (met)acrilato) de 1-deceno en atmósfera de nitrógeno a 160 °C durante 3 horas. Después de agitar durante otra hora, se enfrió el polímero transparente e incoloro resultante. Posteriormente, el deceno residual se eliminó por destilación a 150 °C y presiones tan bajas como 5 mbar utilizando un evaporador rotatorio.

Síntesis 3: Copolímero de acrilato/olefina sin etapa de destilación (Ej. 54)

40 Se alimentaron lentamente 0,77 g de DBPO (0,3% en peso con respecto al monómero en la alimentación) disueltos en 249,3 g de EHA y 5,7 g de DEHF a 45,0 g de 1-tetradeceno en atmósfera de nitrógeno a 160 °C durante 3 horas. Después de agitar durante otra hora, el polímero transparente e incoloro resultante se enfrió y se usó sin purificación adicional.

45 Los ejemplos 1 a 28 se prepararon de la misma manera que la síntesis 2, excepto que las cantidades de reactivos u otras condiciones de reacción se modificaron tal como se indica en la tabla 1. Los monómeros de alfa-olefina siempre se cargan en primer lugar en el reactor y los monómeros de (met)acrilato y el iniciador se alimentan a lo largo de un periodo de tiempo establecido.

50 Los ejemplos 38 a 43 se prepararon de la misma manera que la síntesis 1, excepto que las cantidades de reactivos u otras condiciones de reacción se modificaron tal como se indica en la tabla 3.

Los ejemplos 44 a 61 se prepararon de la misma manera que la síntesis 3, excepto que las cantidades de reactivos u otras condiciones de reacción se modificaron tal como se indica en la tabla 4.

55 Como la proporción molar en la reacción no es representativa de la composición final, la proporción final de olefina en el polímero después de la destilación se indica en % en peso (olefina inc.). Esta proporción se determinó gravimétricamente bajo el supuesto de que la conversión del (met)acrilato es completa o su punto de ebullición es demasiado alto como para eliminarlo por destilación. Por ejemplo, el ejemplo 8 tiene un contenido residual de EHA inferior al 0,01% en peso antes de la etapa de destilación.

60

Para algunos ejemplos, se mezclaron hasta 3 polímeros con viscosidades similares. Para el proceso de mezclado, los productos se agitaron conjuntamente a 80 °C durante una hora. Las mezclas se enumeran en la tabla 2 (véanse los ejemplos 29 a 37). La cantidad de olefina incorporada se calculó a partir de los valores determinados para los componentes separados. Los otros valores, tales como el peso molecular o la viscosidad, se midieron en la mezcla.

65

Un buen fluido de base de alta viscosidad necesita combinar varias propiedades. Un criterio importante para los aceites para engranajes de alto rendimiento es el rendimiento a baja temperatura. Además de una baja dependencia de la viscosidad con la temperatura, que también se refleja en el VI, es importante que los polímeros no muestren fuertes interacciones intermoleculares, lo que da lugar a un rendimiento deficiente a bajas temperaturas.

5 Los polímeros según la presente invención tienen una combinación favorable de viscosidad, índice de viscosidad y estabilidad al cizallamiento tal como se ejemplifica con los ejemplos 5, 6 u 8. Por el contrario, se puede observar que el copolímero de acrilato-olefina del ejemplo comparativo 7*, que comprende el 22,6% en peso de cadenas laterales lineales con más de 8 átomos de carbono, tiene un buen VI (236) pero tal como se muestra en la formulación del lubricante del mismo (ejemplo F-21*), no se comporta bien a baja temperatura (BF-26 = 192.000 cP). Por el contrario, el copolímero de acrilato-olefina del ejemplo inventivo 50 con solo el 15% en peso de cadena lateral lineal con más de 8 átomos de carbono combina un VI alto (220) y, tal como se muestra en la formulación del lubricante del mismo (ejemplo F-28), funciona muy bien en condiciones de baja temperatura aún más severas (BF-30 = 102.000 cP) (BF-30 en lugar de BF-26 para el ejemplo comparativo F-21*).

15 Sorprendentemente, incluso las cadenas laterales más largas, tales como en los ejemplos inventivos 48 (cadena lateral C12) o 51 (cadena lateral C14), funcionan al mismo nivel que el ejemplo 50 (cadena lateral C10) porque la cantidad total de unidades monoméricas derivadas de monómeros con grupo alquilo lineal que tiene más de 8 átomos de carbono en total en el copolímero es inferior al 22% en peso, con respecto al peso total del copolímero. Las cadenas laterales lineales largas (más de 8 átomos de carbono) pueden ser cualquier unidad de monómero del copolímero (cualesquiera monómeros a), b), c), d) u otros comonómeros) tal como se muestra en el ejemplo comparativo 13* que tiene el 81% en peso de cadenas laterales lineales de más de 8 átomos de carbono debido a un alto contenido de acrilato de laurilo. Tal como se muestra en la formulación comparativa F-38*, el alto contenido de cadenas laterales lineales largas que tienen más de 8 átomos de carbono en las unidades de monómero de acrilato da como resultado un rendimiento extremadamente deficiente a baja temperatura (PP de -18 °C) a pesar de un VI alto (195), por lo que no se logra una buena combinación de VI alto y buen rendimiento a baja temperatura. La cantidad de estas cadenas laterales se proporciona como ">C8 SC" en las tablas 1 a 4.

30 Si bien los polimetacrilatos son conocidos como excelentes mejoradores del VI, sorprendentemente se ven superados en el intervalo de peso molecular más bajo por sus contrapartes de acrilato. Esto se ejemplifica en la tabla 5, en la que F-2 y F-3* están basados en polímeros muy similares (basados en EHA para el ejemplo inventivo 29 y EHMA para el ejemplo comparativo 20*), pero un VI mucho mayor del polímero basado en EHA (el ejemplo inventivo 29) da como resultado un VI más alto de la formulación final y una mejor viscosidad a baja temperatura.

35 F-2 funciona a un nivel similar al de la formulación de base F-1* de PAO100. En comparación con las poliolefinas puras, las funciones de éster polar en el copolímero de acrilato-olefina de la invención son beneficiosas para la compatibilidad general de los diferentes componentes de la formulación (para permitir la comparación directa con PAO100, las formulaciones de la tabla 4 se prepararon sin aditivos adicionales). A diferencia de los PAO, que deben prepararse mediante procedimientos de polimerización catiónica o de coordinación, el proceso de polimerización por radicales utilizado para la preparación de los copolímeros de acrilato-olefina de la invención proporciona un fácil acceso a productos de mayor viscosidad con un buen nivel de estabilidad al cizallamiento de una forma comercialmente atractiva.

40

Tabla 1 : Copolímeros de metacrilato-olefina o copolímeros de acrilato-olefina

Ej. Nº	(M)A	Olefina	Ini [% en peso]	T [°C]	Olefina [eq]	Olefina inc [% en peso]	Mw [g/mol]	Mn [g/mol]	PDI	BV100 [cSt]	BV40 [cSt]	VI	>C8 SC [% en peso]
Ej. 1	EHA	Dec	0,10	150	2,00	34,7	6410	3450	1,9	87,9	n.m.	n.m.	0,0
Ej. 2	EHA	Dec	0,04	150	2,00	30,5	7680	3860	2,0	117,2	n.m.	n.m.	0,0
Ej. 3	EHA	Dec	0,05	150	2,00	29,7	8090	4020	2,0	128,1	n.m.	n.m.	0,0
Ej. 4	EHA	Dec	0,07	150	1,00	25,4	10500	4750	2,2	188,7	2479	196	0,0
Ej. 5	EHA	Dec	0,07	150	0,60	20,7	14900	5770	2,6	306,3	4372	214	0,0
Ej. 6	EHA	Dec	0,07	150	0,40	18,6	19500	6390	3,1	445,8	6573	233	0,0
Ej. 7*	EHA	DoDec	0,07	150	0,42	22,6	18500	5650	3,3	304,8	3551	236	22,6
Ej. 8	EHA	Dec	0,30	160	0,33	18,2	15600	5980	2,6	299,7	4148	216	0,0
Ej. 9	HexA	Dec	0,09	160	0,54	26,7	14400	5750	2,5	145,5	1425	214	0,0
Ej. 10	HexA	Dec	0,08	160	0,54	26,2	14300	6260	2,3	160,1	1672	212	0,0
Ej. 11	HexA	Dec	0,08	160	0,54	26,1	15800	6430	2,5	175,4	1809	218	0,0
Ej. 12*	tTDA	Dec	0,05	150	0,54	19,4	15100	6440	2,3	258,6	4107	194	0,0
Ej. 13*	LA	Dec	0,14	150	0,46	18,6	15100	7100	2,1	99,08	7837	222	81,4
Ej. 14	PHA	Dec	0,07	150	0,43	18,1	16000	6660	2,4	269,7	3221	226	0,0
Ej. 15	PHA	Dec	0,08	150	0,43	17,9	15400	6580	2,3	259,8	3145	222	0,0
Ej. 16	nOA	Dec	0,10	160	0,71	22,8	14000	6450	2,2	132,8	1294	210	0,0
Ej. 17	nOA	Dec	0,10	160	0,61	23,4	14700	6570	2,2	138,3	1336	213	0,0
Ej. 18*	EHMA	Dec	0,10	155	2,00	25,8	11200	3570	3,2	452,6	12200	178	0,0
Ej. 19*	EHMA	Dec	0,30	155	2,00	31,3	6210	2720	2,3	143,8	2640	150	0,0
Ej. 20*	EHMA	Dec	0,50	155	2,00	32,7	5430	2550	2,1	110,9	1899	143	0,0
Ej. 21 *	IDMA	Dec	0,80	150	2,00	31,2	6550	2920	2,2	129,5	n.m.	n.m.	0,0
Ej. 22*	IDMA	Dec	0,65	150	2,00	29,0	7750	3250	2,4	184,6	n.m.	n.m.	0,0
Ej. 23*	IDMA	Dec	0,10	155	2,00	21,5	12200	3790	3,2	n.m.	n.m.	n.m.	0,0
Ej. 24*	IDMA	Dec	0,07	155	2,00	n.m.	13500	4050	3,3	n.m.	n.m.	n.m.	0,0
Ej. 25*	LMA	Dec	0,12	150	1,50	18,2	n.m.	n.m.	n.m.	490,2	n.m.	n.m.	81,8
Ej. 26*	LMA	Dec	0,13	150	1,50	17,6	n.m.	n.m.	n.m.	442,0	n.m.	n.m.	82,4
Ej. 27*	LMA	Dec	0,20	155	2,00	23,7	10700	4000	2,7	131,7	n.m.	n.m.	85,3
Ej. 28*	LMA	Dec	0,12	155	2,00	n.m.	13700	4260	3,2	182,3	n.m.	n.m.	85

(*) significa ejemplos comparativos

Tabla 2: Mezclas de copolímeros de la tabla 1

Ej. Nº	Comp. 1 [% en peso]	Comp. 2 [% en peso]	Comp. 3 [% en peso]	Olefina inc [% en peso]	Mw [g/mol]	Mn [g/mol]	PDI	BV100 [cSt]	BV40 [cSt]	VI	>C8 SC [% en peso]
Ej. 29	50% Ej. 1	50% Ej. 2	n.m.	32,6	n.m.	n.m.	n.m.	99,9	1137	178	0,0
Ej. 30	64% Ej. 3	36% Ej. 4	n.m.	28,3	8940	4260	2,1	146,9	1800	190	0,0
Ej. 31	34% Ej. 9	32% Ej. 10	34% Ej. 11	26,3	15000	6470	2,3	160,6	1653	214	0,0
Ej. 32	50% Ej. 14	50% Ej. 15	n.m.	18,0	n.m.	n.m.	n.m.	263,3	3176	224	0,0
Ej. 33	38% Ej. 16	62% Ej. 17	n.m.	23,2	n.m.	n.m.	n.m.	135,4	1315	212	0,0
Ej. 34*	51% Ej. 21	49% Ej. 22	n.m.	30,1	n.m.	n.m.	n.m.	147,0	2753	150	0,0
Ej. 35*	36% Ej. 23	64% Ej. 24	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	450,7	11740	181	0,0
Ej. 36*	50% Ej. 25	50% Ej. 26	n.m.	17,9	23900	5940	4,0	468,1	8699	213	82,1
Ej. 37*	64% Ej. 27	36% Ej. 28	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	146,8	1979	180	85

(*) significa ejemplos comparativos

Tabla 3: Poliácridatos puros

Ej. N°	(M)A	Disolvente	Disolvente [% en peso]	Ini	Ini [% en peso]	T [°C]	ReMo [% en peso]	Mw [g/mol]	Mn [g/mol]	PDI	BV100 [cSt]	BV40 [cSt]	VI	>C10 SC [% en peso]
Ej. 38*	EHA	Yubase 4	20	DBFO	0,5	160	0,04	9590	5020	1,9	674	712	168	0,0
Ej. 39*	EHA	PAO8	10	DBFO	0,6	160	0,02	16400	6970	2,4	210,3	2942	195	0,0
Ej. 40*	PHA	PAO8	85	DCP	0,5	150	0,01	14100	7270	1,9	145,8	1671	197	0,0
Ej. 41*	IDA	Nexbase 3080	75	DCP	0,5	150	n.m.	15400	7490	2,1	83,0	975	166	0,0
Ej. 42*	LA	Nexbase 3080	70	DCP	0,5	150	n.m.	15600	8530	1,8	43,0	314	192	100,0
Ej. 43*	ITDA	Nexbase 3080	75	DCP	0,5	150	n.m.	14700	7270	2,0	95,9	1320	157	0,0

(*) significa ejemplos comparativos

Tabla 4: Copolímeros de acrilato-olefina que contienen unidades monoméricas de monómero c)

Ej. Nº	EHA [% en peso]	PHA [% en peso]	Olefina	Olefina [% en peso]	DEHF [% en peso]	Comonómero	Comonómero [% en peso]	Ini [%]	Mw [g/mol]	Mn [g/mol]	PDI	BV100 [cSt]	BV40 [cSt]	VI	>C8 SC [% en peso]
Ej. 44	83,1		TetDec	15		DMAPMAM	1,9	0,3	18200	6130	3,0	299,7	4148	216	15,0
Ej. 45	80		TetDec	15		DMAPMAM	5	0,3	16600	5380	3,1	273,0	3988	206	15,0
Ej. 46	83,1		TetDec	15		DEHM	1,9	0,3	19800	6310	3,1	300,5	4043	219	15,0
Ej. 47	80		TetDec	15	5			0,3	16200	5820	2,8	283,9	3823	216	15,0
Ej. 48	80		TetDec	15	5			0,3	17100	6030	2,8	301,8	4125	218	15,0
Ej. 49	80		Dec	15	5			0,3	15400	5880	2,6	301,1	4138	217	0,0
Ej. 50	80		DoDec	15	5			0,3	16600	6000	2,8	303,6	4103	220	15,0
Ej. 51	80		HexDec	15	5			0,3	18300	6130	3,0	301,9	3986	222	15,0
Ej. 52		83,1	TetDec	15	19			0,3	14600	5890	2,5	203,8	2538	206	15,0
Ej. 53	79,5		Dec	15	5	DMAPMAM	0,5	0,15	15300	5880	2,6	280,5	3878	213	15,0
Ej. 54	83,1		Tetdec	15	19			0,3	19000	6030	3,2	317,5	3098	211	0,0
Ej. 55	70	10	Tetdec	15	5			0,3	17600	6110	2,9	284,9	3806	217	15,0
Ej. 56	40	40	Tetdec	15	5			0,3	16100	5940	2,7	239,8	4498	217	15,0
Ej. 57	80		Dec	15		VLA	5	0,3	19800	6530	3,0	339,0	n.m.	n.m.	5,0
Ej. 58	80		Dec	15		SMA	5	0,3	18400	6330	2,9	307,8	n.m.	n.m.	5,0
Ej. 59	80		Dec	15		LMA	5	0,3	18400	6180	3,0	321,6	n.m.	n.m.	5,0
Ej. 60	85		Dec	14		MO	1	0,7	18600	6190	3,0	330,9	n.m.	n.m.	0,0
Ej. 61	80		TetDec	15	5			0,3	17800	6160	2,9	322,9	4295	225	15,0

Tabla 5: Formulaciones de lubricantes con fluidos de base de alta viscosidad de 100cSt

Form. Ej.	F-1*	F-2	F-3*
PAO100 [% en peso]	22,3		
Ej. 29 [% en peso]		31,5	
Ej. 20* [% en peso]			29,8
PAO4 [% en peso]	77,7	68,5	70,2
KV40 [cSt]	46,0	46,1	45,9
KV100 [cSt]	8,4	8,5	8,1
VI	162	164	151
BF-40 [cP]	11000	12200	14000
PP [°C]	-66	-66	-66
(*) significa ejemplos comparativos			

5 En las tablas 6 y 7 se pueden encontrar ejemplos de formulaciones con homopolímeros de EHA. Por razones de proceso, los acrilatos puros que se muestran en la tabla 3 se prepararon como soluciones en aceite, por lo que no se dispone de propiedades volumétricas para estos polímeros. Para no influir en la comparación de los copolímeros, el aceite utilizado para la polimerización fue el mismo que se utilizó posteriormente en las formulaciones. Tal como puede observarse, los homopolímeros de EHA mencionados (ejemplos comparativos 38* y 39*) proporcionan una VI más baja en la formulación y muestran un rendimiento a baja temperatura más deficiente. Tal como se muestra en la tabla 10 8, los ejemplos comparativos de poliacrilato con cadenas laterales más largas como los homopolímeros de EHA tampoco funcionan tan bien como los copolímeros de acrilato-olefina inventivos de la invención.

Tabla 6: Formulaciones de lubricantes con fluidos de base de alta viscosidad de 150 cSt

Form. Ej.	F-4*	F-5	F-6*	F-7*	F-8*
Ej. 38* [% en peso]	35,2				
Ej. 30 [% en peso]		28,5			
Ej. 19* [% en peso]			28,2		
Ej. 34* [% en peso]				25,2	
Ej. 37* [% en peso]					23,1
VPL 1-300 [% en peso]	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Yubase 4 [%]	64,5	71,2	71,5	74,5	76,6
KV40 [cSt]	49,7	48,6	49,2	46,2	46,7
KV100 [cSt]	8,9	8,9	8,6	8,2	8,8
VI	161	166	152	153	172
BF-40 [cP]	90000	55000	83000	77000	sólido
PP [°C]	-42	-39	-42	-39	-39
(*) significa ejemplos comparativos					

Tabla 7: Formulaciones de lubricantes con fluidos de base de alta viscosidad de 450 cSt

Form. Ej.	F-9*	F-10	F-11*	F-12*	F-13*	F-14	F-15*	F-16*
Ej. 39* [% en peso]	55,0				55,1			
Ej. 6 [% en peso]		47,0				47,4		
Ej. 18* [% en peso]			45,0				43,6	
Ej. 35* [% en peso]				43,0				42,1
RC9420 [% en peso]	2,0	2,0	2,0	2,0				
Hitec 307 [% en peso]					2,7	2,7	2,7	2,7
VPL 1-180 [% en peso]					0,7	0,7	0,7	0,7

Form. Ej.	F-9*	F-10	F-11*	F-12*	F-13*	F-14	F-15*	F-16*
NB3080 [% en peso]					41,6	43,4	53,1	54,6
PAO8 [% en peso]	43,0	51,0	53,0	55,0				
KV40 [cSt]	312,9	320,3	325,3	318,9	314,9	326,5	312,6	312,7
KV100 [cSt]	36,4	39,5	34,5	34,5	36,3	39,6	33,4	33,8
VI	164	176	150	153	163	174	149	152
BF-26 [cP]	74000	49000	74000	77000	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
PP [°C]	-39	-45	-42	-45	-36	-39	n.m.	-39

(*) significa ejemplos comparativos

Tabla 8: Formulaciones de lubricantes con fluidos de base de poliacrilato puro de alta viscosidad

Form. Ej.	F-17*	F-18*	F-190*	F-20*
Ej. 40* [% en peso]	62,4			
Ej. 41* [% en peso]		67,5		
Ej. 42* [% en peso]			96,6	
Ej. 43* [% en peso]				62,0
Viscoplex 1-180 [% en peso]	0,7	0,7	0,7	0,7
Hitec 307 [% en peso]	2,7	2,7	2,7	2,7
Nexbase 3080 [% en peso]		29,1		34,6
PAO8 [% en peso]	34,9			
KV40 [cSt]	328,1	314,5	315,5	313,6
KV100 [cSt]	38,1	35,2	42,9	33,1
VI	166	158	193	147
BF-26 [cP]	81000	220000	sólido	212000
PP [°C]	-45	-39	-6	-36

(*) significa ejemplos comparativos

Tabla 9: Monómeros residuales de los polímeros (todas las cantidades en % en peso) descritos en la tabla 4

Ej. Nº	Monómeros residuales				
	EHA	PHA	Olefina	DEHF	Comonómero
Ej. 44	0,12%		0,87%		0,01%
Ej. 45	0,26%		1,09%		0,03%
Ej. 46	0,07%		0,32%		0,57%
Ej. 47	0,13%		0,33%	0,16%	
Ej. 48	0,08%		0,35%	0,11%	
Ej. 49	0,06%		0,58%	0,07%	
Ej. 50	0,05%		0,40%	0,05%	
Ej. 51	0,04%		0,25%	0,10%	
Ej. 52		0,14%	0,47%	0,04%	
Ej. 53	0,11%		0,72%	0,12%	0,00%
Ej. 54	0,07%		0,37%	0,05%	
Ej. 55	0,07%	0,07%	0,38%	0,0%	
Ej. 56	0,03%	0,10%	0,36%	0,08%	
Ej. 57	0,02%		0,57%		n.m.

Ej. Nº	Monómeros residuales				
	EHA	PHA	Olefina	DEHF	Comonómero
Ej. 58	0,04%		0,75%		n.m.
Ej. 59	0,04%		0,71%		n.m.
Ej. 60	0,02%		0,48%		0,53%
Ej. 61	0,06%		0,03%	0,08%	

Los lubricantes de alto rendimiento también deben cumplir muchos requisitos. Unas excelentes propiedades a bajas temperaturas, unos puntos de inflamación elevados y un buen comportamiento frente al envejecimiento están directamente influenciados por la elección de fluidos de base de alta viscosidad.

5 En la tabla 10 siguiente se muestra que los copolímeros de acrilato-olefina inventivos de la invención tienen puntos de inflamación elevados, lo que cumple los requisitos para aplicaciones de aceite para engranajes.

10 El efecto de los diferentes grados de viscosidad de PAO se muestra en la tabla 11 siguiente (PAO4, PAO6, PAO8). Los grados más bajos, tales como PAO4, permiten el uso de una mayor cantidad de copolímero de acrilato-olefina de la invención, lo que mejora aún más el VI y el rendimiento a baja temperatura de las formulaciones resultantes. Para la formulación inventiva F-23, se proporcionan parámetros de rendimiento adicionales que son importantes para las formulaciones de aceite para engranajes industriales. El buen rendimiento en los ensayos TOST y RPVOT muestra la buena estabilidad frente al estrés termooxidativo severo. La baja tendencia a la formación de espuma y la baja corrosividad de la formulación subrayan la idoneidad de los copolímeros de acrilato-olefina de la invención en formulaciones de aceite para engranajes.

15

Tabla 10: Punto de inflamación de algunos fluidos de base de alta viscosidad

Ejemplo	COC [°C]
Ej. 53	256
Ej. 61	271
Ej. 5	260

Tabla 11: Formulaciones de lubricantes de 320 cSt con aceites de base de diferente viscosidad

Form. Ej.	F-21	F-22	F-23	F-24	F-25
Ej. 7* [% en peso]	51,2				
Ej. 5 [% en peso]		51,6	63,3	57,5	51,9
Hitec 3250 [% en peso]	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
PAO4 [% en peso]			347		
PAO6 [% en peso]				40,5	
PAO8 [% en peso]	46,8	46,4			43,6
Priolube 3970 [% en peso]					2,5
Hitec 3250 [% en peso]	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Hitec 2030 [% en peso] (**)			002	002	002
KV40 [cSt]	321,9	319,8	326,1	318,4	316,7
KV100 [cSt]	40,3	38,9	41,83	39,87	38,66
VI	179	173	184	178	173
BF-26 [cP]	192000	50000	50000	n.m.	n.m.
BF-30 [cP]	n.m.	n.m.	81000	82000	88000
Corrosión del cobre	n.m.	n.m.	1b	n.m.	n.m.
Corrosión del acero	n.m.	n.m.	sin óxido	n.m.	n.m.
TOST aumento de KV100 [%]	n.m.	n.m.	6	n.m.	n.m.
RPVOT [min]	n.m.	n.m.	292	n.m.	n.m.

Form. Ej.	F-21	F-22	F-23	F-24	F-25
Espuma después de secuencia I [ml]	n.m.	n.m.	20	n.m.	n.m.
Espuma después de secuencia II [ml]	n.m.	n.m.	10	n.m.	n.m.
Espuma después de secuencia III [ml]	n.m.	n.m.	20	n.m.	n.m.
PP [°C]	-51	-48	-48	-48	-51
SL KRL20 100 °C [%]	1,5	0,6	n.m.	n.m.	n.m.
SL KRL100 100 °C [%]	n.m.	n.m.	3,6	2,5	n.m.
(*) significa ejemplo comparativo (**) añadido encima					

5 El rendimiento de los polímeros sin la etapa de destilación se muestra en las tablas 12 y 13 siguiente y se encuentra a un nivel similar al de las muestras destiladas (tabla 1). Se debe tener cuidado con respecto a la comparación de diferentes formulaciones en PAO8 ya que se usaron dos muestras diferentes. Mientras que "PAO8" tiene excelentes propiedades a baja temperatura, "PAO8 I" muestra propiedades a baja temperatura ligeramente inferiores a un nivel de VI mejorado.

Tabla 12: Formulaciones de lubricantes de 320 cSt con diferentes fluidos de base de alta viscosidad

Form. Ej.	F-26	F-27	F-28	F-29	F-30	F-31	F-32	F-33	F-34	F-35
Ej. 5 [% en peso]	53,2									
Ej. 49 [% en peso]		54,2								
Ej. 50 [% en peso]			54,0							
Ej. 51 [% en peso]				53,0						
Ej. 54 [% en peso]					52,4					
Ej. 46 [% en peso]						52,6				
Ej. 44 [% en peso]							52,6			
Ej. 45 [% en peso]								53,6		
Ej. 47 [% en peso]									54,4	
Ej. 48 [% en peso]										53,4
Hitec 3250 [% en peso]	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
PAO8I [% en peso]	44,8	43,8	44,0	45,0	45,6	45,4	45,5	44,4	43,4	44,4
KV40 [cSt]	318,8	320,2	322,1	317,7	317,7	316,6	321,1	323,9	322,5	323,3
KV100 [cSt]	39,3	38,6	39,1	39,1	39,2	39,2	38,9	37,7	39,3	39,6
VI	175	172	173	175	176	176	173	178	174	175
BF-30 [cP]	89k	116k	102k	102k	96k	97k	114k	124k	102k	93k
PP [°C]	-39	-39	-39	-39	-39	-39	-39	-36	-39	-39
SL KRL100 100 °C [%]	6,3	2,4	3,1	4,7	5,0	5,7	4,8	2,8	3,4	4,3
"k" significa miles (10 ³) por ejemplo BF-30 [cP] 89k cP = 89.000 cP										

Tabla 13: Formulaciones de lubricantes de 320 cSt con diferentes fluidos de base de alta viscosidad

Form. Ej.	F-36	F-37*	F-38*	F-39	F-40	F-41	F-42
Ej. 31 [% en peso]	60,0						
Ej. 12* [% en peso]		50,0					
Ej. 13* [% en peso]			71,8				
Ej. 32 [% en peso]				53,8			
Ej. 33 [% en peso]					63,5		
Ej. 52 [% en peso]						57,7	

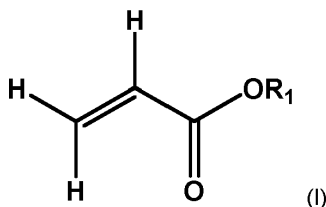
ES 2 941 699 T3

Form. Ej.	F-36	F-37*	F-38*	F-39	F-40	F-41	F-42
Ej. 8 [% en peso]							52,1
Hitec 3250 [% en peso]	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
PAO8 [% en peso]	38,0	48,0	26,2	44,2	34,5	40,3	45,9
KV40 [cSt]	323,0	322,0	323,2	323,6	322,8	322,8	319,6
KV100 [cSt]	41,1	36,6	442	39,5	41,7	38,7	38,1
VI	182	162	195	174	185	171	170
BF-30 [cP]	95000	140000	sólido	96000	84000	104000	104000
PP [°C]	-48	-42	-18	-45	-48	-48	-45
SL KRL20 100 °C [%]	2,7	n.m.	1,6	5,2	2,2	3,6	3,5

REIVINDICACIONES

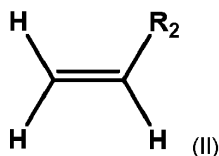
1. Un copolímero que comprende:

- 5 a) del 65 al 90% en peso, con respecto al peso total del copolímero, de unidades monoméricas derivadas de al menos un acrilato de fórmula (I),



10 en la que R₁ significa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 6 a 12 átomos de carbono,

- b) del 10 al 35% en peso, con respecto al peso total del copolímero, de unidades monoméricas derivadas de al menos una alfa-olefina no funcionalizada de fórmula (II),



15

en la que R₂ significa un grupo alquilo lineal que tiene de 6 a 16 átomos de carbono,

y

20

- c) del 0 al 10% en peso de unidades monoméricas derivadas de al menos un monómero seleccionado de la lista que consiste en metacrilamidas, fumaratos, maleatos o una mezcla de los mismos, con respecto al peso total del copolímero, y

25 en el que el copolímero tiene una viscosidad cinemática de 80 a 600 cSt a 100 °C según la norma ASTM D 445, y

en el que el copolímero comprende del 0 al 22% en peso de unidades monoméricas derivadas de monómeros con un grupo alquilo lineal que tiene más de 8 átomos de carbono, con respecto al peso total del copolímero.

- 30 2. El copolímero según la reivindicación 1, en el que el copolímero comprende del 0 al 20% en peso, preferentemente del 0 al 18% en peso, de unidades monoméricas derivadas de monómeros con un grupo alquilo lineal que tiene más de 8 átomos de carbono, con respecto al peso total del copolímero.

- 35 3. El copolímero según la reivindicación 1 o 2, en el que el copolímero tiene una viscosidad cinemática de 100 a 500 cSt a 100 °C según la norma ASTM D 445, preferentemente de 150 a 400 cSt según la norma ASTM D 445, de forma más preferida de 150 a 350 cSt según la norma ASTM D 445.

- 40 4. El copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el copolímero comprende del 10 al 30% en peso, preferentemente del 10 al 25% en peso, de unidades monoméricas b) derivadas de la alfa-olefina no funcionalizada de fórmula (II), con respecto al peso total del copolímero.

- 45 5. El copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la alfa-olefina no funcionalizada b) de fórmula (II) se selecciona del grupo que consiste en deceno, dodeceno, tetradeceno, hexadeceno o una mezcla de los mismos.

6. El copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que R₁ en el acrilato de fórmula (I) es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 8 a 10 átomos de carbono, seleccionándose de forma aún más preferida el acrilato de fórmula (I) de entre acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-propilheptilo, acrilato de n-octilo o una mezcla de los mismos.

- 50 7. El copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el copolímero comprende del 0 al 7% en peso, preferentemente del 0 al 5% en peso, de forma más preferida del 0 al 3% en peso, de unidades monoméricas derivadas del monómero c), con respecto al peso total del copolímero.

- 55 8. El copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la cantidad total de unidades

monoméricas derivadas de los monómeros a) y b) en el copolímero totaliza hasta el 90% en peso, preferentemente totaliza hasta el 95% en peso, de forma aún más preferida totaliza hasta el 98% en peso, con respecto al peso total del copolímero.

- 5 9. El copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la cantidad total de unidades monoméricas derivadas de los monómeros a), b) y c) en el copolímero totaliza hasta el 90% en peso, preferentemente totaliza hasta el 95% en peso, de forma más preferida totaliza hasta el 98% en peso, de la forma más preferida totaliza hasta el 100% en peso, con respecto al peso total del copolímero.
- 10 10. El copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el copolímero tiene un peso molecular promedio en peso de 5.000 a 30.000 g/mol, preferentemente de 7.000 a 25.000 g/mol, de forma aún más preferida de 8.000 a 20.000 g/mol según la norma DIN 55672-1.
- 15 11. El copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el copolímero tiene un PDI de 1 a 4, preferentemente de 1,5 a 3,5.
12. El copolímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el copolímero tiene un punto de inflamación COC superior a 250 °C según la norma ASTM D92.
- 20 13. Un procedimiento para la preparación de un copolímero tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el procedimiento comprende las etapas siguientes:
- i) proporcionar una composición de monómeros,
- 25 ii) iniciar la polimerización por radicales en la composición de monómeros para obtener el copolímero.
14. Una composición de lubricante que comprende uno o varios aceites de base y al menos un copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
- 30 15. Uso de un copolímero tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 como aditivo de lubricante o fluido de base sintética en una composición de aceite lubricante, preferentemente en una composición de aceite para engranajes, una composición de aceite de transmisión, una composición de aceite hidráulico, una composición de aceite de motor, una composición de aceite marino, una composición de aceite lubricante industrial o en una grasa.