

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 955 513**

51 Int. Cl.:

C10M 145/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2021** **E 21185986 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2023** **EP 4119640**

54 Título: **Composición de aditivo de lubricante que contiene poli(metacrilatos de alquilo)**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
04.12.2023

73 Titular/es:

EVONIK OPERATIONS GMBH & CO. KG (100.0%)
Paul-Baumann-Straße 1
45772 Marl, DE

72 Inventor/es:

YUKI, TSUYOSHI;
ARAI, YASUO;
MATSUDA, TOMOHIRO y
KISHIDA, NOBUHIRO

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 955 513 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

Composición de aditivo de lubricante que contiene poli(metacrilatos de alquilo)

5 CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

La invención se refiere a una composición de aditivo y a un proceso para preparar la misma. La invención también se refiere al uso de dicha composición de aditivo como aditivo de lubricante en una formulación de aceite lubricante y a las formulaciones de aceite lubricante que comprenden dicha composición de aditivo.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los depresores del punto de fluidez (PPD) son aditivos que mejoran el rendimiento a baja temperatura de un aceite modificando el proceso de cristalización de la cera. Actualmente se encuentra disponible una amplia diversidad de tipos de compuestos químicos, que incluyen poli(metacrilatos de alquilo), poliésteres estirenados, poliestirenos alquilados, etileno-acetato de vinilo, acetato de vinilo-fumarato, estireno-anhídrido maleico y naftalenos alquilados. En particular, se usan comúnmente como PPD poli(metacrilatos de alquilo) y contienen metacrilatos C₁₆ o superiores lineales que pueden polimerizarse fácilmente para obtener un polímero que puede interactuar con las sustancias parafínicas en el aceite base.

El documento US8143202B2 describe un poli(metacrilato de alquilo) con del 60 a aproximadamente el 96 por ciento en peso de un metacrilato de alquilo C₁₂-C₁₆ y de aproximadamente el 4 a aproximadamente el 40 por ciento en peso de un metacrilato de alquilo C₁₈-C₃₀ que proporcionan excelentes propiedades a baja temperatura a los aceites lubricantes.

El documento US6255261 describe copolímeros de poli(met)acrilato que comprenden de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 60 por ciento en peso de un (met)acrilato de alquilo C₁₁-C₁₅ y de aproximadamente el 40 a aproximadamente el 95 por ciento en peso de un (met)acrilato de alquilo C₁₆-C₃₀ útiles como PPD.

El documento US2010/190671 describe un mejorador del índice de viscosidad de un copolímero de peine constituido por el 16 por ciento en peso de un macromonomero de polibutadieno, el 67 por ciento en peso de metacrilato de butilo y el 5 por ciento en peso de metacrilato de alquilo C₁₂ mezclado con un depresor del punto de fluidez de poli(metacrilato de alquilo).

Por lo tanto, los PPD, tales como los descritos anteriormente, se añaden a las formulaciones de lubricantes con el fin de mejorar las propiedades del aceite a baja temperatura y, para la mayor parte de las formulaciones, se necesita un mejorador del índice de viscosidad (VII) adicional para mejorar el rendimiento viscométrico del lubricante. Por lo tanto, se prefiere una composición de aditivos que comprenda VII y PPD para reducir el número de componentes aditivos mezclados en el proceso de fabricación de los aceites lubricantes. Sin embargo, una composición de aditivo que comprenda VII y PPD puede dar lugar a problemas de compatibilidad y, en consecuencia, a algunos problemas de estabilidad en almacenamiento.

Por lo tanto, sería interesante desarrollar una composición de aditivo que comprendiera VII y PPD que tuviera buenas propiedades de almacenamiento durante un largo periodo de tiempo y que pudiera proporcionar un rendimiento mejorado a baja temperatura, así como un índice de viscosidad más alto para la formulación de aceite lubricante a la que se añade.

SUMARIO DE LA INVENCION

Después de una investigación minuciosa, los inventores de la presente invención han descubierto, sorprendentemente, que la composición de aditivo tal como se define en la reivindicación 1 resuelve el problema técnico anterior ya que proporciona una combinación de buena estabilidad de almacenamiento como composición de aditivo, alto índice de viscosidad y rendimiento mejorado a baja temperatura en formulaciones de lubricantes.

Por lo tanto, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a una composición de aditivo tal como se define en la reivindicación 1.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere al procedimiento para preparar dicha composición de aditivo.

En un tercer aspecto, la presente invención se refiere al uso de la composición de aditivo como aditivo de lubricante en una formulación de aceite lubricante para mejorar la estabilidad en almacenamiento, el índice de viscosidad y el rendimiento a baja temperatura de dicha formulación de aceite lubricante.

En un cuarto aspecto, la presente invención se refiere a una formulación de aceite lubricante que comprende la composición de aditivo tal como se define en la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION**Composición de aditivo de la invención**

5 En un primer aspecto, la invención se refiere a una composición de aditivo (A) que comprende un mejorador del índice de viscosidad (V) y un depresor del punto de fluidez (P),

10 en la que el mejorador del índice de viscosidad (V) es un polímero que tiene un peso molecular promedio en peso (M_w) de 100.000 a 1.000.000 g/mol y que puede obtenerse polimerizando una composición monomérica que comprende:

15 a) del 10 al 30% en peso de uno o más macromonómeros basados en polibutadieno a) que tienen un peso molecular promedio en número de 500 a 10.000 g/mol, con respecto al peso total de la composición monomérica del mejorador de la viscosidad,

b) del 50 al 70% en peso de (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de butilo, un monómero que tiene de 8 a 17 átomos de carbono seleccionado de un grupo que consiste en estireno o un estireno sustituido que tiene un sustituyente alquilo en la cadena lateral o una mezcla de los mismos, con respecto al peso total de la composición monomérica del mejorador de la viscosidad,

20 c) del 1 al 15% en peso de un monómero seleccionado de entre (met)acrilatos de alquilo C_7 - C_{30} lineales o ramificados o una mezcla de los mismos, con respecto al peso total de la composición monomérica del mejorador de la viscosidad,

25 en la que el depresor del punto de fluidez (P) es un polímero que tiene un peso molecular promedio en peso (M_w) de 10.000 a 60.000 g/mol y que puede obtenerse polimerizando una composición monomérica que comprende:

30 e) del 20 al 35% en peso de un monómero seleccionado de entre (met)acrilatos de alquilo C_1 - C_6 lineales o ramificados o una mezcla de los mismos,

f) del 20 al 75% en peso de un monómero seleccionado de entre (met)acrilatos de alquilo C_7 - C_{15} lineales o ramificados, con respecto al peso total de la composición monomérica,

35 g) del 5 al 60% en peso de al menos un monómero seleccionado de entre (met)acrilatos de alquilo C_{16} - C_{24} lineales o ramificados, con respecto al peso total de la composición monomérica,

40 en la que la relación en peso de (V) a (P) es de 99:1 a 80:20, con respecto al contenido polimérico sólido total de los polímeros (V) y (P) en la composición de aditivo.

A menos que se indique lo contrario, las cantidades en peso de los monómeros se proporcionan con respecto a la cantidad total de monómeros utilizados, es decir, el peso total de la composición monomérica para preparar el polímero.

45 Preferentemente, el polímero mejorador del índice de viscosidad (V) tiene un peso molecular promedio en peso (M_w) de 100.000 a 600.000 g/mol, de forma más preferida de 100.000 a 500.000 g/mol, de forma aún más preferida de 100.000 a 400.000 g/mol.

50 Preferentemente, el índice de polidispersidad (PDI) del mejorador del índice de viscosidad (V) según la invención se encuentra en el intervalo de 1,0 a 6,0, de forma más preferida de 2,0 a 5,5, de forma aún más preferida de 3,0 a 5,0. 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).

55 Preferentemente, el polímero depresor del punto de fluidez (P) tiene un peso molecular promedio en peso (M_w) de 15.000 a 60.000 g/mol, de forma más preferida de 15.000 a 50.000 g/mol.

60 Preferentemente, el índice de polidispersidad (PDI) del polímero depresor del punto de fluidez (P) según la invención se encuentra en el intervalo de 1,0 a 5,0, de forma más preferida de 1,5 a 4,5, de forma aún más preferida de 2,0 a 3,0. 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).

65 En la presente invención, los pesos moleculares promedio en peso (M_w) de los polímeros (depresor del punto de fluidez (P) y mejorador del índice de viscosidad (V)) se determinan mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando patrones de calibración de poli(metacrilato de metilo) utilizando las condiciones de medición siguientes:

Eluyente: tetrahidrofurano (THF)

Temperatura de operación: 40 °C

Grupo de columnas: el grupo de columnas consiste en una precolumna (PSS-SDV 100 Å 10 µm 8,0 × 50 mm) y tres columnas (2 × PSS-SDV Linear XL 10 µm 8,0 × 300 mm, 1 × PSS-SDV 100 Å 10 µm 8,0 × 300 mm), todas las columnas con un tamaño de partícula promedio de 10 µm (PSS Standards Service GmbH, Maguncia, Alemania)

Caudal: 1 ml/min

Volumen inyectado: 100 µl

Instrumento: Shodex GPC101 que consiste en un automuestreado, una bomba y un horno de columna

Dispositivo de detección: un detector de índice de refracción de Shodex.

El término "ácido (met)acrílico" en el contexto de la presente invención se refiere a ácido acrílico, ácido metacrílico y mezclas de ácido acrílico y ácido metacrílico; prefiriéndose el ácido metacrílico. El término "(met)acrilato" se refiere a ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico, o mezclas de ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico; prefiriéndose los ésteres de ácido metacrílico.

Preferentemente, la composición de aditivo (A) contiene al menos el 25% en peso de contenido polimérico sólido, con respecto al peso total de los polímeros (P) y (V) presentes en la composición de aditivo (A).

Preferentemente, la cantidad de monómero e) es del 25 al 30% en peso, con respecto al peso total de la composición monomérica del depresor del punto de fluidez (P). El monómero e) se selecciona de entre (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de butilo o una mezcla de los mismos, siendo preferentemente (met)acrilato de metilo.

Preferentemente, la cantidad de monómero f) es del 20 al 60% en peso, de forma más preferida del 25 al 55% en peso, con respecto al peso total de la composición monomérica del depresor del punto de fluidez (P).

Preferentemente, la cantidad de monómero g) es del 20 al 50% en peso, de forma más preferida del 25 al 50% en peso, con respecto al peso total de la composición monomérica del depresor del punto de fluidez (P).

Preferentemente, las cantidades de monómeros e), f) y g) en la composición monomérica del depresor del punto de fluidez (P) totalizan del 95 al 100% en peso, preferentemente totalizan el 100%, con respecto al peso total de composición monomérica del depresor del punto de fluidez (P).

Preferentemente, la cantidad de monómero a) es del 15 al 30% en peso, de forma más preferida del 15 al 29% en peso, con respecto al peso total de la composición monomérica del mejorador del índice de viscosidad (V).

Preferentemente, la cantidad de monómero b) es del 55 al 70% en peso, con respecto al peso total de la composición monomérica del mejorador del índice de viscosidad (V).

Los monómeros b) según la invención se seleccionan de entre (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de butilo, un monómero que tiene de 8 a 17 átomos de carbono seleccionado de un grupo que consiste en estireno o un estireno sustituido que tiene un sustituyente alquilo en la cadena lateral o una mezcla de los mismos. Los monómeros de estireno adecuados que tienen de 8 a 17 átomos de carbono se seleccionan del grupo que consiste en estireno, estirenos sustituidos que tienen un sustituyente alquilo en la cadena lateral, por ejemplo alfa-metilestireno y alfa-etilestireno, estirenos sustituidos que tienen un sustituyente alquilo en el anillo, tales como viniltolueno y para-metilestireno, estirenos halogenados, por ejemplo monocloroestirenos, dicloroestirenos, tribromoestirenos y tetrabromoestirenos, nitroestireno; siendo preferido el estireno.

Preferentemente, el monómero c) se selecciona de entre un metacrilato de alquilo C₁₂₋₁₄ lineal, un metacrilato de alquilo C₁₆₋₁₈ lineal o una mezcla de los mismos, de forma más preferida de una mezcla de los mismos.

Preferentemente, la composición monomérica del mejorador del índice de viscosidad (V) comprende además del 0 al 20% en peso, de forma más preferida del 0,1 al 20% en peso, de forma aún más preferida del 0,1 al 15% en peso, de la forma más preferida del 0,1 al 10% en peso de monómero d) seleccionado del grupo que consiste en (met)acrilatos de eteralcoholes, (met)acrilatos de aminoalquilo, aminoalquil-(met)acrilamidas o una mezcla de los mismos.

Preferentemente, las cantidades de monómeros a), b), c) y d) en la composición monomérica del mejorador del índice de viscosidad (V) totalizan del 95 al 100% en peso, preferentemente totalizan el 100%, con respecto al peso total de la composición monomérica del mejorador del índice de viscosidad.

Los macromonómeros a) basados en polibutadieno de la invención son ésteres de ácido (met)acrílico, que son el producto de reacción de un éster de ácido (met)acrílico con un polibutadieno hidrogenado hidroxilado (por transesterificación), o el producto de reacción de un ácido (met)acrílico con un polibutadieno hidrogenado hidroxilado (por esterificación directa).

Un polímero (V) en el contexto de la presente invención comprende un primer polímero, que también se denomina esqueleto o cadena principal, y una pluralidad de polímeros adicionales que se denominan cadenas laterales y están unidos covalentemente al esqueleto. En el presente caso, el esqueleto del polímero está formada por los grupos insaturados entrelazados de los ésteres de ácido (met)acrílico mencionados. Los grupos alquilo y las cadenas de polibutadieno hidrogenado de los ésteres (met)acrílicos forman las cadenas laterales del polímero. El producto de reacción de un éster de ácido (met)acrílico y un polibutadieno hidrogenado hidroxilado o el producto de reacción de un ácido (met)acrílico y un polibutadieno hidrogenado hidroxilado corresponde al monómero a) y también se denomina en la presente invención macromonómero o macromonómero basado en polibutadieno a).

El polímero mejorador del índice de viscosidad (V) según la invención se puede caracterizar basándose en su grado molar de ramificación ("f-rama"). El grado molar de ramificación se refiere al porcentaje en % en moles de macromonómero (monómero a)) usado, con respecto a la cantidad molar total de todos los monómeros presentes en la composición monomérica. La cantidad molar del macromonómero utilizado se calcula basándose en el peso molecular promedio en número M_n del macromonómero. El cálculo del grado molar de ramificación se describe en detalle en el documento WO 2007/003238 A1, especialmente en las páginas 13 y 14, a las que se hace referencia explícita en el presente documento.

Preferentemente, los polímeros tienen un grado molar de ramificación f_{rama} del 0,1 al 5% en moles, de forma más preferida del 0,5 al 4% en moles y de la forma más preferida del 1,0 al 2,5% en moles

Macromonómeros a)

Según la invención, la composición monomérica del polímero (V) comprende como monómero a) del 10 al 30% en peso, preferentemente del 10 al 29% en peso, de forma más preferida del 15 al 29% en peso, de un macromonómero basado en polibutadieno que tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de 500 a 10.000 g/mol, con respecto al peso total de la composición monomérica.

Preferentemente, el macromonómero basado en polibutadieno a) para su uso según la invención tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de 1000 a 6000 g/mol, de forma más preferida de 1500 a 5500 g/mol.

El peso molecular promedio en número (M_n) del macromonómero se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando patrones de calibración de polibutadieno (PSS Standards Service GmbH, Maguncia, Alemania) según la norma DIN 55672-1 usando las condiciones de medición siguientes:

Eluyente: tetrahidrofurano (THF)

Temperatura de operación: 35 °C

Grupo de columnas: el grupo de columnas consiste en una precolumna (PSS-SDV; 10 μ ; 8 x 50 mm); cuatro columnas PSS-SDV con un tamaño de 300 x 8 mm y un tamaño de partícula promedio de 10 μ m (SDV-LXL, SDV-LinL, 2 columnas SDV 100 Å (PSS Standards Service GmbH, Maguncia, Alemania)); y una columna de separación de picos de disolvente con un tamaño de 8x100 mm (KF-800D de la empresa Shodex)

Caudal: 1 ml/min

Volumen inyectado: 100 μ l

Instrumento: Agilent 1100 series que consiste en un automuestreado, una bomba y un horno de columna

Dispositivo de detección: un detector de índice de refracción de Agilent 1100 series

Preferentemente, los polibutadienos hidrogenados hidroxilados tienen un nivel de hidrogenación de al menos el 99%. Una medida alternativa del nivel de hidrogenación que se puede determinar en el polímero de la invención es el índice de yodo. El índice de yodo se refiere a la cantidad de gramos de yodo que se pueden añadir a 100 g de polímero. Preferentemente, el polímero de la invención tiene un índice de yodo de no más de 5 g de yodo por 100 g de polímero. El índice de yodo se determina mediante el procedimiento de Wijs según la norma DIN 53241-1:1995-05.

Los polibutadienos hidrogenados hidroxilados preferidos se pueden obtener según el documento GB 2270317.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término "polibutadieno hidrogenado hidroxilado" se refiere a un polibutadieno hidrogenado que comprende uno o más grupos hidroxilo. El polibutadieno hidrogenado hidroxilado puede comprender además unidades estructurales adicionales, tales como grupos poliéter derivados de la adición de óxidos de alquileo a un polibutadieno o un grupo de anhídrido maleico derivado de la adición de anhídrido maleico a un polibutadieno. Estas unidades estructurales adicionales se pueden introducir en el polibutadieno cuando el polibutadieno se funcionaliza con grupos hidroxilo.

Se da preferencia a los polibutadienos hidrogenados monohidroxilados. De forma más preferida, el polibutadieno hidrogenado hidroxilado es un polibutadieno hidrogenado terminado en hidroxietilo o hidroxipropilo. Se da preferencia particular a los polibutadienos terminados en hidroxipropilo.

Estos polibutadienos hidrogenados monohidroxilados se pueden preparar convirtiendo en primer lugar los monómeros de butadieno mediante polimerización aniónica en polibutadieno. Posteriormente, por reacción de los monómeros de polibutadieno con un óxido de alquileo, tal como óxido de etileno u óxido de propileno, se puede preparar un polibutadieno funcionalizado con hidroxilo. El polibutadieno también se puede hacer reaccionar con más de una unidad de óxido de alquileo, dando como resultado un copolímero de bloques de poliéter-polibutadieno que tiene un grupo hidroxilo terminal. El polibutadieno hidroxilado se puede hidrogenar en presencia de un catalizador de metal de transición adecuado.

Estos polibutadienos hidrogenados monohidroxilados también se pueden seleccionar de entre productos obtenidos por hidrobromación de (co)polímeros que tienen un doble enlace terminal (por ejemplo, tal como se describe en la patente de Estados Unidos N° 4.316.973); aductos de anhídrido maleico-eno-aminoalcohol obtenidos mediante una reacción eno entre un (co)polímero que tiene un doble enlace terminal y anhídrido maleico con un aminoalcohol; y productos obtenidos por hidroformilación de un (co)polímero que tiene un doble enlace terminal, seguida de hidrogenación (por ejemplo, tal como se describe en la publicación JP N° S63-175096).

Los macromonómeros a) que se van a utilizar según la invención se pueden preparar mediante transesterificación de (met)acrilatos de alquilo. La reacción del (met)acrilato de alquilo con el polibutadieno hidrogenado hidroxilado forma el éster de la invención. Se da preferencia al uso de (met)acrilato de metilo o (met)acrilato de etilo como reactante.

Esta transesterificación es ampliamente conocida. Por ejemplo, para este fin es posible utilizar un sistema catalizador heterogéneo, tal como una mezcla de hidróxido de litio/óxido de calcio (LiOH/CaO), hidróxido de litio puro (LiOH), metóxido de litio (LiOMe) o metóxido de sodio (NaOMe) o un sistema catalítico homogéneo tal como titanato de isopropilo (Ti(OiPr)₄) u óxido de dioctilestaño (Sn(OOct)₂O). La reacción es una reacción de equilibrio. Por lo tanto, el alcohol de bajo peso molecular liberado normalmente se elimina, por ejemplo, por destilación.

Además, los macromonómeros se pueden obtener por esterificación directa procediendo, por ejemplo, a partir de ácido (met)acrílico o anhídrido (met)acrílico, preferentemente bajo catálisis ácida por ácido p-toluenosulfónico o ácido metanosulfónico, o a partir de ácido metacrílico libre mediante el procedimiento DCC (diciclohexilcarbodiimida).

Además, el presente polibutadieno hidrogenado hidroxilado se puede convertir en un éster por reacción con un cloruro de ácido tal como cloruro de (met)acrilato.

Preferentemente, en las preparaciones detalladas anteriormente de los ésteres de la invención, se utilizan inhibidores de polimerización, por ejemplo, el radical 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxilo y/o hidroquinona monometil éter.

Monómeros c)

Con respecto a los monómeros c), el término "(met)acrilatos de alquilo C₇₋₃₀" se refiere a ésteres de ácido (met)acrílico con cadena de alquilo lineal o ramificada que tiene de 7 a 30 átomos de carbono. La expresión abarca ésteres (met)acrílicos individuales con un alcohol de una longitud particular, e igualmente mezclas de ésteres (met)acrílicos con alcoholes de diferentes longitudes.

Los (met)acrilatos de alquilo C₇₋₃₀ adecuados incluyen, por ejemplo, (met)acrilato de 2-butiloctilo, (met)acrilato de 2-hexiloctilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de 2-butildecilo, (met)acrilato de 2-hexildecilo, (met)acrilato de 2-hexiloctilo, (met)acrilato de octildecilo, (met)acrilato de undecilo, (met)acrilato de 5-metilundecilo, (met)acrilato de dodecilo, (met)acrilato de 2-metildodecilo, (met)acrilato de 2-hexildodecilo, (met)acrilato de 2-octildodecilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de 5-metiltridecilo, (met)acrilato de tetradecilo, (met)acrilato de 2-deciltetradecilo, (met)acrilato de pentadecilo, (met)acrilato de hexadecilo, (met)acrilato de 2-metilhexadecilo, (met)acrilato de 2-metilhexadecilo, (met)acrilato de 2-dodecilhexadecilo, (met)acrilato de heptadecilo, (met)acrilato de 5-isopropilheptadecilo, (met)acrilato de 4-terc-butiloctadecilo, (met)acrilato de 5-etiloctadecilo, (met)acrilato de 3-isopropiloctadecilo, (met)acrilato de octadecilo, (met)acrilato de 2-deciloctadecilo, (met)acrilato de 2-tetradeciloctadecilo, (met)acrilato de nonadecilo, (met)acrilato de eicosilo, (met)acrilato de cetileicosilo, (met)acrilato de estearileicosilo, (met)acrilato de docosilo, (met)acrilato de eicosiltetatriacontilo, (met)acrilato de 2-decil-tetradecilo, (met)acrilato de 2-deciloctadecilo, (met)acrilato de 2-dodecil-1-hexadecilo, (met)acrilato de 1,2-octil-1-dodecilo,

(met)acrilato de 2-tetradecilocadecilo, (met)acrilato de 1,2-tetradecil-octadecilo y (met)acrilato de 2-hexadecil-eicosilo, (met)acrilato de n-tetracosilo, (met)acrilato de n-triacontilo y/o (met)acrilato de n-hexatriacontilo.

El término "(met)acrilatos de alquilo C₁₂₋₁₄" se refiere a ésteres de ácido (met)acrílico y alcoholes lineales o ramificados que tienen de 12 a 14 átomos de carbono. El término abarca ésteres (met)acrílicos individuales con un alcohol de una longitud particular, e igualmente mezclas de ésteres (met)acrílicos con alcoholes de diferentes longitudes. Los (met)acrilatos de alquilo C₁₂₋₁₄ adecuados incluyen, por ejemplo, metacrilato de dodecilo, metacrilato de 2-metildodecilo, metacrilato de tridecilo, metacrilato de 5-metiltridecilo y/o metacrilato de tetradecilo.

Asimismo, los (met)acrilatos de alquilo C₁₆₋₁₈ incluyen, por ejemplo también pueden seleccionarse independientemente del grupo que consiste en, (met)acrilato de hexadecilo, (met)acrilato de 2-metilhexadecilo, (met)acrilato de heptadecilo, (met)acrilato de 5-isopropilheptadecilo, (met)acrilato de 4-terc-butiloctadecilo, (met)acrilato de 5-etiloctadecilo, (met)acrilato de 3-isopropiloctadecilo, (met)acrilato de octadecilo, (met)acrilato de nonadecilo, (met)acrilato de eicosilo, (met)acrilato de cetileicosilo, (met)acrilato de estearileicosilo, (met)acrilato de docosilo, (met)acrilato de behenilo, (met)acrilato de eicosiltetatriacontilo, (met)acrilatos de cicloalquilo, (met)acrilato de 2,4,5-tri-t-butil-3-vinilciclohexilo y (met)acrilato de 2,3,4,5-tetra-t-butilciclohexilo. Un (met)acrilato de alquilo C₁₆₋₁₈ particularmente preferido es (met)acrilato de estearileicosilo.

Monómeros c) particularmente preferidos son ésteres (met)acrílicos de una mezcla de alcoholes C₁₂₋₁₄ lineales (metacrilato de alquilo C₁₂₋₁₄), ésteres (met)acrílicos de una mezcla de alcoholes C₁₆₋₁₈ lineales (metacrilato de alquilo C₁₆₋₁₈) o una mezcla de los mismos.

Monómeros e)

La composición monomérica del depresor del punto de fluidez (P) según la presente invención comprende del 0 al 35% en peso de un monómero seleccionado de entre (met)acrilato de alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado o una mezcla de los mismos.

Ejemplos de monómeros de (met)acrilato de alquilo C₁ a C₆, en los que el grupo alquilo lineal o ramificado contiene de 1 a 6 átomos de carbono, son metacrilato de metilo (MMA), acrilato de metilo y etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de butilo (BMA) y acrilato de butilo (BA), metacrilato de isobutilo (IBMA), metacrilato de hexilo y ciclohexilo, acrilato de ciclohexilo y combinaciones de los mismos. El monómero de (met)acrilato de alquilo C₁ a C₆ más preferido es metacrilato de metilo.

Monómeros f)

La composición monomérica del polímero depresor del punto de fluidez (P) según la presente invención comprende del 20 al 95% en peso, preferentemente del 25 al 95% en peso, de un monómero seleccionado de entre (met)acrilatos de alquilo C₇-C₁₅ lineales o ramificados, con respecto al peso total de la composición monomérica. Los (met)acrilatos de alquilo C₇ a C₁₅ preferidos son (met)acrilatos de alquilo C₁₂ a C₁₄.

Algunos ejemplos de los monómeros de (met)acrilato de alquilo C₇ a C₁₅, en los que el grupo alquilo lineal o ramificado contiene de 7 a 15 átomos de carbono, son acrilato de 2-etilhexilo (EHA), metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de octilo, metacrilato de nonilo, metacrilato de decilo, metacrilato de isodecilo (IDMA, basado en una mezcla de isómeros de alquilo (C₁₀) ramificado, metacrilato de undecilo, metacrilato de dodecilo (también conocido como metacrilato de laurilo), metacrilato de tridecilo, metacrilato de tetradecilo (también conocido como metacrilato de miristilo), metacrilato de pentadecilo y mezclas de los mismos. Los monómeros de (met)acrilato de alquilo C₇ a C₁₅ más preferidos son metacrilato de dodecil-pentadecilo (DPMA); una mezcla de isómeros lineales y ramificados de metacrilatos de dodecilo, tridecilo, tetradecilo y pentadecilo; metacrilato de decil-octilo (DOMA), una mezcla de metacrilatos de decilo y octilo; metacrilato de nonil-undecilo (NUMA), una mezcla de metacrilatos de nonilo, decilo y undecilo; y metacrilato de lauril-miristilo (LMA), una mezcla de metacrilatos de dodecilo y tetradecilo. El (met)acrilato de alquilo C₇ a C₁₅ preferido es metacrilato de lauril-miristilo (LMA).

Monómeros g)

La composición monomérica del polímero depresor del punto de fluidez según la invención comprende del 5 al 60% en peso, preferentemente del 5 al 50% en peso, de al menos un monómero seleccionado de entre (met)acrilatos de alquilo C₁₆-C₂₄ lineales o ramificados, con respecto al peso total de la composición monomérica.

Ejemplos de monómeros de (met)acrilato de alquilo C₁₆ a C₂₄, en los que el grupo alquilo lineal o ramificado contiene de 16 a 24 átomos de carbono, son metacrilato de hexadecilo (también conocido como metacrilato de cetilo), metacrilato de heptadecilo, metacrilato de octadecilo (también conocido como metacrilato de estearilo), metacrilato de nonadecilo, metacrilato de eicosilo, metacrilato de behenilo y mezclas de los mismos. Los monómeros de (met)acrilato de alquilo C₁₆ a C₂₄ más preferidos son: metacrilato de cetil-eicosilo (CEMA), una mezcla de metacrilato de hexadecilo, octadecilo y eicosilo; metacrilato de cetil-estearilo (SMA), o una mezcla de metacrilato de hexadecilo y octadecilo. Los

(met)acrilatos de alquilo C₁₆ a C₂₄ más preferidos se seleccionan del grupo que consiste en metacrilato de cetil-eicosilo (CEMA), metacrilato de cetil-estearilo (SMA) o una mezcla de los mismos.

Procedimiento para la preparación de la composición de aditivo según la invención

La presente invención también se refiere a un procedimiento para preparar la composición de aditivo (A) según la presente invención, comprendiendo el procedimiento las etapas siguientes:

(x) preparar un mejorador del índice de viscosidad (V) proporcionando una composición monomérica tal como se define en la sección anterior "Composición de aditivo de la invención" e iniciando la polimerización por radicales en la composición monomérica para preparar el polímero (V),

(y) preparar un depresor del punto de fluidez (P) proporcionando una composición monomérica tal como se define en la sección anterior "Composición de aditivo de la invención" e iniciando la polimerización por radicales en la composición monomérica para preparar el polímero (P),

(z) mezclar el polímero mejorador del índice de viscosidad (V) con el polímero depresor del punto de fluidez (P) para proporcionar la composición de aditivo (A) según la presente invención.

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

El procedimiento ATRP es conocido de por sí. Se asume que se trata de una polimerización por radicales libres "viviente", pero la descripción del mecanismo no pretende ninguna restricción. En estos procesos, un compuesto de metal de transición se hace reaccionar con un compuesto que tiene un grupo de átomos transferibles. Esto implica la transferencia del grupo de átomos transferibles al compuesto de metal de transición, como resultado de lo cual se oxida el metal. Esta reacción forma un radical libre que se añade a los grupos etilénicos. Sin embargo, la transferencia del grupo de átomos al compuesto de metal de transición es reversible, y por lo tanto el grupo de átomos se vuelve a transferir a la cadena de polímero en crecimiento, lo que da como resultado la formación de un sistema de polimerización controlada. En consecuencia, es posible controlar la formación del polímero, el peso molecular y la distribución del peso molecular.

Este régimen de reacción se describe, por ejemplo, por J.-S. Wang, et al., J. Am. Chem. Soc., vol. 117, p. 5614-5615 (1995), por Matyjaszewski, Macromolecules, vol. 28, p. 7901-7910 (1995). Además, las solicitudes de patente WO 96/30421, WO 97/47661, WO 97/18247, WO 98/40415 y WO 99/10387 divulgan variantes de la ATRP explicada anteriormente. Además, los polímeros de la invención también se pueden obtener, por ejemplo, mediante el procedimiento RAFT. Este procedimiento se describe en detalle, por ejemplo, en los documentos WO 98/01478 y WO 2004/083169.

La polimerización se puede realizar a presión estándar, presión reducida o presión elevada. La temperatura de polimerización tampoco es crítica. Sin embargo, en general se encuentra en el intervalo de -20 a 200 °C, preferentemente de 50 a 150 °C y de forma más preferida de 80 a 130 °C.

Preferentemente, el aceite usado para diluir la composición monomérica para el polímero (V) o el polímero (P) es un aceite del grupo I, II, III, IV o V de API, o una mezcla de los mismos. Preferentemente, se usa un aceite del grupo III o una mezcla de los mismos para diluir la composición monomérica.

Preferentemente, la etapa de polimerización para el polímero (V) o el polímero (P) comprende la adición de un iniciador de radicales.

Algunos iniciadores de radicales adecuados son, por ejemplo, iniciadores azoicos, tales como azobis-isobutironitrilo (AIBN), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) (AMBN) y 1,1-azobisciclohexanocarbonitrilo, y compuestos peroxi tales como peróxido de metiletilcetona, peróxido de acetilcetona, peróxido de dilauro, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peróxido de cetona, peroxoato de terc-butilo, peróxido de metilisobutylcetona, peróxido de ciclohexanona, peróxido de dibenzoilo, peroxibenzoato de terc-butilo, peroxiisopropilcarbonato de terc-butilo, 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo, peróxido de dicumilo, 1,1-bis(terc-butilperoxi)ciclohexano, 1,1-bis(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, hidroperóxido de cumilo, hidroperóxido de terc-butilo y peroxidicarbonato de bis(4-terc-butilciclohexilo).

Preferentemente, el iniciador de radicales se selecciona del grupo que consiste en 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2-bis(terc-butilperoxi)butano, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, 1,1-di-terc-butilperoxi-3,3,5-trimetilciclohexano, peroxibenzoato de terc-butilo y peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo. Los iniciadores particularmente preferidos son peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo y 2,2-bis(terc-butilperoxi)butano.

Preferentemente, la cantidad total de iniciador de radicales con respecto al peso total de la composición monomérica de polímero (V) o polímero (P) es del 0,01 al 5% en peso, de forma más preferida del 0,02 al 1% en peso, de la forma más preferida del 0,05 al 0,5% en peso.

La cantidad total de iniciador de radicales se puede añadir en una sola etapa, o el iniciador de radicales se puede añadir en varias etapas durante el transcurso de la reacción de polimerización. Preferentemente, el iniciador de radicales se añade en varias etapas. Por ejemplo, se puede añadir una parte del iniciador de radicales para iniciar la polimerización por radicales, y se puede añadir una segunda parte del iniciador de radicales 0,5 a 3,5 horas después de la dosificación inicial.

Preferentemente, la etapa (y) también comprende la adición de un agente de transferencia de cadena. Algunos agentes de transferencia de cadena adecuados son especialmente mercaptanos solubles en aceite, por ejemplo, n-dodecil-mercaptano o 2-mercaptoetanol, o también agentes de transferencia de cadena de la clase de los terpenos, por ejemplo, terpinoleno. Es particularmente preferida la adición de n-dodecil-mercaptano.

Preferentemente, el tiempo de reacción total de la polimerización por radicales es de 2 a 10 horas, de forma más preferida de 3 a 9 horas.

Una vez completada la polimerización por radicales, los polímeros obtenidos (P) y (V) se mezclan para proporcionar la composición de aditivo (A) según la presente invención. A continuación, la composición de aditivo (A) preferentemente se diluye adicionalmente con el aceite mencionado anteriormente hasta la viscosidad deseada. Preferentemente, la composición de aditivo (A) contiene al menos el 25% en peso de contenido polimérico sólido, con respecto al peso total de los polímeros (P) y (V) presentes en la composición de aditivo (A).

Uso de la composición de aditivo según la invención

La presente invención también se refiere al uso de la composición de aditivo como aditivo de lubricante en una formulación de aceite lubricante para mejorar la estabilidad en almacenamiento, el índice de viscosidad y el rendimiento a baja temperatura de dicha formulación de aceite lubricante.

La presente invención también se refiere a un procedimiento para mejorar la estabilidad en almacenamiento, el índice de viscosidad y el rendimiento a baja temperatura de una formulación de aceite lubricante mediante la incorporación de la composición de aditivo (A) según la presente invención como aditivo de lubricante en dicha formulación de aceite lubricante.

La composición de aditivo (A) de la invención se puede utilizar como aditivo de lubricante en una formulación de aceite lubricante, dando como resultado una compatibilidad y una estabilidad en almacenamiento mejoradas, pero también un rendimiento a baja temperatura mejorado y un índice de viscosidad mejorado. Por lo tanto, este enfoque puede evitar cualquier incompatibilidad entre diferentes componentes del envase, agentes dispersantes y otros aditivos en la formulación del lubricante, ya que la composición del aditivo de la presente invención ya combina dos polímeros lubricantes de aditivo, a saber, un VII y un PPD, mostrando muy buena compatibilidad y rendimiento viscométrico.

Formulación de aceite lubricante que comprende la composición de aditivo según la invención

La invención también se refiere a una formulación de aceite lubricante que comprende

(i) un aceite base o una mezcla de aceites base; y

(ii) la composición de aditivo (A) según la presente invención.

La formulación de aceite lubricante también puede comprender opcionalmente otros aditivos (iii) tal como se describe a continuación.

La concentración (también denominada tasa de tratamiento) de la composición de aditivo (A) según la invención en la formulación del aceite lubricante puede variar en intervalos amplios, tales como del 0,1 al 99,5% en peso, o del 0,5 al 99,5% en peso. Preferentemente, la cantidad de uno o más aceites base (componente i)) es del 0,5 al 80% en peso, de forma más preferida del 50 al 80% en peso y la cantidad de composición de aditivo (componente ii)) es preferentemente del 20 al 99,5% en peso, de forma más preferida del 20 al 50% en peso, con respecto al peso total de la formulación de aceite lubricante, respectivamente.

Preferentemente, las cantidades de (i) y (ii) totalizan del 95 al 100% en peso.

Las composiciones de aditivos (A) de la presente invención y las formulaciones de aceite lubricante que comprenden las composiciones de aditivos según la invención se usan favorablemente para los aceites lubricantes de sistemas impulsores (tales como fluidos para transmisiones manuales, aceites para engranajes diferenciales, fluidos para transmisiones automáticas y fluidos para transmisiones continuamente variables por correas, formulaciones de fluidos

para ejes, fluidos para transmisiones de doble embrague y fluidos para transmisiones híbridas especiales), aceites hidráulicos (tales como aceites hidráulicos para maquinaria, aceites para dirección asistida, aceites para amortiguadores), aceites de motor (para motores de gasolina y motores diésel) y formulaciones de aceites industriales (tales como para una turbina eólica).

Si la formulación de aceite lubricante según la presente invención se usa como aceite de motor, preferentemente comprende del 0,5% en peso al 10% en peso, de forma más preferida del 0,5% en peso al 8% en peso de la composición de aditivo según la invención, con respecto al peso total de la composición lubricante, lo que da lugar a una viscosidad cinemática a 100 °C en el intervalo de 4 mm²/s a 10 mm²/s según la norma ASTM D445.

Si la formulación de aceite lubricante de la presente invención se usa como aceite para engranajes de automóviles, preferentemente comprende del 0,5% en peso al 10% en peso, de forma más preferida del 0,5% en peso al 8% en peso de la composición de aditivo según la invención, con respecto al peso total de la composición lubricante, lo que da lugar a una viscosidad cinemática a 100 °C en el intervalo de 2 mm²/s a 15 mm²/s según la norma ASTM D445.

Si la composición lubricante de la presente invención se utiliza como aceite de transmisión automática, preferentemente comprende del 0,5% en peso al 10% en peso, de forma más preferida del 0,5% en peso al 8% en peso de la composición de aditivo según la invención, con respecto al peso total de la composición lubricante, lo que da lugar a una viscosidad cinemática a 100 °C en el intervalo de 2 mm²/s a 6 mm²/s según la norma ASTM D445.

La viscosidad cinemática se puede medir según la norma ASTM D445. Preferentemente, la viscosidad cinemática se mide a una temperatura de 100 °C y 40 °C.

El aceite base (i) que se va a utilizar en la formulación de aceite lubricante comprende preferentemente un aceite de viscosidad lubricante. Dichos aceites incluyen aceites naturales y sintéticos, aceite derivado del hidrocrackeo, hidrogenación y hidroacabado, aceites sin refinar, refinados, re-refinados o mezclas de los mismos.

El aceite base también puede definirse según se especifica por el American Petroleum Institute (API) (véase la versión de abril de 2008 del "Appendix E-API Base Oil Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oils and Diesel Engine Oils", sección 1.3 Subtítulo 1.3. "Base Stock Categories").

El API actualmente define cinco grupos de aceites base lubricantes (API 1509, Anexo E - API Base Oil Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oils and Diesel Engine Oils, septiembre de 2011). Los grupos I, II y III son aceites minerales que se clasifican por la cantidad de saturados y azufre que contienen y por sus índices de viscosidad; el grupo IV son polialfaolefinas; y el grupo V son todos los demás, incluidos, por ejemplo, aceites de éster. La tabla 1, a continuación, ilustra estas clasificaciones de API.

Tabla 1:

Grupo	Saturados	Contenido de azufre	Índice de viscosidad (VI)
I	< 90%	> 0,03%	80-120
II	al menos el 90%	no más del 0,03%	80-120
III	al menos el 90%	no más del 0,03%	al menos 120
IV	Todas las polialfaolefinas (PAO)		
V	Todos los demás no incluidos en los grupos I, II, III o IV (por ejemplo, aceites de éster)		

La viscosidad cinemática a 100 °C (KV₁₀₀) de los aceites base apropiados que se utilizan para preparar una composición lubricante según la presente invención se encuentra preferentemente en el intervalo de 1 mm²/s a 10 mm²/s, de forma más preferida en el intervalo de 1 mm²/s a 8 mm²/s, de forma aún más preferida de 1 mm²/s a 5 mm²/s, según la norma ASTM D445.

Otros aceites base que se pueden usar de acuerdo con la presente invención son los aceites base derivados de Fischer-Tropsch del grupo II a III.

Los aceites base derivados de Fischer-Tropsch son conocidos en la técnica. Por el término "derivado de Fischer-Tropsch" se entiende que un aceite base es, o se deriva de, un producto de síntesis de un proceso de Fischer-Tropsch. Un aceite base derivado de Fischer-Tropsch también puede denominarse aceite base GTL (Gas-To-Liquids). Los aceites base derivados de Fischer-Tropsch adecuados que se pueden usar de forma conveniente como aceite base en la composición lubricante de la presente invención son, por ejemplo, los divulgados en los documentos EP0776959, EP0668342, WO97/21788, WO00/15736, WO00/14188, WO00/14187, WO00/14183, WO00/14179, WO00/08115, WO99/41332, EP1029029, WO01/18156, WO01/57166 y WO2013/189951.

Especialmente para formulaciones de aceite de transmisión, se utilizan aceites base del grupo III de API y mezclas de diferentes aceites del grupo III. En una forma de realización preferida, uno o más aceites base (i) es un aceite base del grupo III de API o una mezcla de aceites base del grupo III de API.

5 Las formulaciones de aceite lubricante según la presente invención se caracterizan además por su baja viscosidad cinemática a temperaturas de 40 °C o inferiores. La KV₄₀ es preferentemente inferior a 40 mm²/s, de forma más preferida de 20 a 40 mm²/s. La KV₄₀ es la viscosidad cinemática a 40 °C y puede medirse según la norma ASTM D445.

10 Las formulaciones de aceite lubricante tienen preferentemente un índice de viscosidad superior a 180, de forma más preferida superior a 200, de la forma más preferida superior a 210. El índice de viscosidad puede medirse según la norma ASTM D2270.

15 La formulación de aceite lubricante según la presente invención es preferentemente una formulación de fluido de transmisión o aceite de motor lubricante.

Las formulaciones de aceite lubricante según la invención también pueden contener, como componente (iii), otros aditivos seleccionados del grupo que consiste en modificadores de la fricción, dispersantes, antiespumantes, detergentes, antioxidantes, aditivos antidesgaste, aditivos de extrema presión, aditivos anticorrosión, colorantes y mezclas de los mismos.

20 Los dispersantes apropiados incluyen derivados de poli(isobutileno), por ejemplo, poli(isobutilen)succinimidas (PIBSI), que incluyen PIBSI borados; y oligómeros de etileno-propileno que tienen funcionalidades N/O.

25 Los dispersantes (incluidos los dispersantes borados) se usan preferentemente en una cantidad del 0 al 5% en peso, con respecto a la cantidad total de la composición lubricante.

Algunos antiespumantes adecuados son aceites de silicona, aceites de fluorosilicona, éteres de fluoroalquilo.

30 El agente antiespumante se usa preferentemente en una cantidad del 0,005 al 0,1% en peso, con respecto a la cantidad total de la composición lubricante.

35 Los detergentes preferidos incluyen compuestos que contienen metales, por ejemplo, fenóxidos; salicilatos; tiofosfonatos, especialmente tiopirofosfonatos, tiofosfonatos y fosfonatos; sulfonatos y carbonatos. Como metal, estos compuestos pueden contener especialmente calcio, magnesio y bario. Estos compuestos se pueden utilizar preferentemente en forma neutra o sobrebasificada.

Los detergentes se usan preferentemente en una cantidad del 0,2 al 1% en peso, con respecto a la cantidad total de la composición lubricante.

40 Los antioxidantes adecuados incluyen, por ejemplo, antioxidantes basados en fenol y antioxidantes basados en amina.

45 Los antioxidantes a base de fenol incluyen, por ejemplo, 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo; 4,4'-metilenbis(2,6-di-terc-butilfenol); 4,4'-bis(2,6-di-t-butilfenol); 4,4'-bis(2-metil-6-t-butilfenol); 2,2'-metilenbis(4-etil-6-t-butilfenol); 2,2'-metilenbis(4-metil-6-t-butilfenol); 4,4'-butilidenobis(3-metil-6-t-butilfenol); 4,4'-isopropilidenbis(2,6-dit-butilfenol); 2,2'-metilenbis(4-metil-6-nonilfenol); 2,2'-isobutilidenobis(4,6-dimetilfenol); 2,2'-metilenbis(4-metil-6-ciclohexilfenol); 2,6-di-t-butil-4-metilfenol; 2,6-di-t-butil-4-etil-fenol; 2,4-dimetil-6-t-butilfenol; 2,6-di-t-amil-p-cresol; 2,6-di-t-butil-4-(N,N'-dimetilaminometilfenol); 4,4'-tiobis(2-metil-6-t-butilfenol); 4,4'-tiobis(3-metil-6-t-butilfenol); 2,2'-tiobis(4-metil-6-t-butilfenol); sulfuro de bis(3-metil-4-hidroxi-5-t-butilbencilo); sulfuro de bis(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencilo); 3-(4-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil)propionato de n-octilo; 3-(4-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil)propionato de n-octadecilo; 2,2'-tio[bis-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de dietilo]. De entre los mismos, se prefieren especialmente los antioxidantes basados en bisfenol y los antioxidantes basados en fenol que contienen grupos éster.

50 Los antioxidantes basados en aminas incluyen, por ejemplo, monoalquildifenilaminas tales como monooctildifenilamina, monononildifenilamina; dialquildifenilaminas tales como 4,4'-dibutildifenilamina, 4,4'-dipentildifenilamina, 4,4'-dihexildifenilamina, 4,4'-diheptildifenilamina, 4,4'-dioctildifenilamina, 4,4'-dinonildifenilamina; polialquildifenilaminas tales como tetrabutildifenilamina, tetrahexildifenilamina, tetraoctildifenilamina, tetranonildifenilamina; naftilaminas, concretamente alfa-naftilamina, fenil-alfa-naftilamina y otras fenil-alfa-naftilaminas sustituidas con alquilo tales como butilfenil-alfa-naftilamina, pentilfenil-alfa-naftilamina, hexilfenil-alfa-naftilamina, heptilfenil-alfa-naftilamina, octilfenil-alfa-naftilamina, nonilfenil-alfa-naftilamina. De entre las mismas, se prefieren las difenilaminas a las naftilaminas, desde el punto de vista del efecto antioxidante de las mismas.

55 Los antioxidantes adecuados también pueden seleccionarse del grupo que consiste en compuestos que contienen azufre y fósforo, por ejemplo, ditiofosfatos metálicos, por ejemplo, ditiofosfatos de zinc (ZnDTP), "triésteres OOS" = productos de reacción del ácido ditiofosfórico con dobles enlaces activados de olefinas, ciclopentadieno, norbornadieno, α -pineno, polibuteno, ésteres acrílicos, ésteres maleicos (sin cenizas en la combustión); compuestos orgánicos de azufre, por ejemplo, sulfuros de dialquilo, sulfuros de diarilo, polisulfuros, tioles modificados, derivados

de tiofeno, xantatos, tioglicoles, tioaldehídos, ácidos carboxílicos que contienen azufre; compuestos heterocíclicos de azufre/nitrógeno, especialmente dialquildimercaptotiadiazoles, 2-mercaptobencimidazoles; bis(dialquilditiocarbamato) de zinc y bis(dialquilditiocarbamato) de metileno; compuestos organofosforados, por ejemplo fosfitos de triarilo y trialquilo; compuestos de organocobre y fenóxidos y salicilatos basados en calcio y magnesio sobrebasificados.

Los antioxidantes se usan en una cantidad del 0 al 15% en peso, preferentemente del 0,1 al 10% en peso, de forma más preferida del 0,5 al 5% en peso, con respecto a la cantidad total de la composición lubricante.

Los aditivos antidesgaste y de presión extrema preferidos incluyen compuestos que contienen azufre, tales como ditioposfato de zinc, dialquil C₃₋₁₂-ditioposfatos de zinc (ZnDTP), fosfato de zinc, ditiocarbamato de zinc, ditiocarbamato de molibdeno, ditioposfato de molibdeno, disulfuros, olefinas sulfuradas, aceites y grasas sulfuradas, ésteres sulfurados, tiocarbonatos, tiocarbamatos, polisulfuros; compuestos que contienen fósforo tales como fosfitos, fosfatos, por ejemplo fosfatos de trialquilo, fosfatos de triarilo, por ejemplo fosfato de tricresilo, fosfatos de mono- y dialquilo neutralizados con amina, fosfatos de mono- y dialquilo etoxilados, fosfonatos, fosfinas, sales de amina o sales metálicas de estos compuestos; agentes antidesgaste que contienen azufre y fósforo tales como tiofosfitos, tiofosfatos, tiofosfonatos, sales de amina o sales metálicas de estos compuestos.

El agente antidesgaste puede estar presente en una cantidad del 0 al 3% en peso, preferentemente del 0,1 al 1,5% en peso, de forma más preferida del 0,5 al 0,9% en peso, con respecto a la cantidad total de la composición lubricante.

Los modificadores de fricción preferidos pueden incluir compuestos mecánicamente activos, por ejemplo, disulfuro de molibdeno, grafito (incluyendo grafito fluorado), poli(trifluoretileno), poliamida, poliimida; compuestos que forman capas de adsorción, por ejemplo ácidos carboxílicos de cadena larga, ésteres de ácidos grasos, éteres, alcoholes, aminas, amidas, imidas; compuestos que forman capas por medio de reacciones triboquímicas, por ejemplo ácidos grasos saturados, ésteres de ácido fosfórico y tiofosfórico, xantogenatos, ácidos grasos sulfurados; compuestos que forman capas poliméricas, por ejemplo, ésteres parciales de ácidos dicarboxílicos etoxilados, ftalatos de dialquilo, metacrilatos, ácidos grasos insaturados, olefinas sulfuradas y compuestos organometálicos, por ejemplo, compuestos de molibdeno (ditioposfatos de molibdeno y ditiocarbamatos de molibdeno MoDTC) y sus combinaciones con ZnDTP, compuestos orgánicos que contienen cobre.

Algunos de los compuestos enumerados anteriormente pueden cumplir múltiples funciones. El ZnDTP, por ejemplo, es principalmente un aditivo antidesgaste y un aditivo de extrema presión, pero también tiene el carácter de un antioxidante e inhibidor de la corrosión (en el presente documento: pasivador/desactivador de metales).

Los aditivos detallados anteriormente se describen en detalle, entre otros, por T. Mang, W. Dresel (eds.): "Lubricants and Lubrication", Wiley-VCH, Weinheim 2001; R. M. Mortier, S. T. Orszulik (eds.): "Chemistry and Technology of Lubricants".

Preferentemente, la concentración total de uno o más aditivos (iii) es de hasta el 20% en peso, de forma más preferida del 0,05% al 15% en peso, de forma más preferida del 5% al 15% en peso, con respecto al peso total de la formulación de aceite lubricante.

Preferentemente, las cantidades de (i) a (iii) totalizan del 90 al 100% en peso, de forma más preferida totalizan del 95 al 100% en peso, de forma aún más preferida totalizan el 100% en peso, con respecto al peso total de la formulación del aceite lubricante.

PARTE EXPERIMENTAL

La invención se ilustra adicionalmente en detalle a continuación en el presente documento con referencia a ejemplos y ejemplos comparativos, sin ninguna intención de limitar el alcance de la presente invención.

Abreviaturas

C ₁ AMA	metacrilato de alquilo C ₁ = metacrilato de metilo (MMA)
C ₄ AMA	metacrilato de alquilo C ₄ = metacrilato de n-butilo
C _{12/14} AMA	metacrilatos de n-alquilo C _{12/14}
C _{16/18} AMA	metacrilatos de n-alquilo C _{16/18}
CTA	agente de transferencia de cadena
DDM	dodecil-mercaptano
f _{rama}	grado de ramificación

	iniciador	peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo
5	KV ₄₀	Viscosidad cinemática a 40 °C, medida según la norma ASTM D7042
	KV ₁₀₀	Viscosidad cinemática a 100 °C, medida según la norma ASTM D7042
	MA-1	macroalcohol de polibutadieno hidrogenado con funcionalidad metacrilato (Mn = 2000 g/mol)
10	MA-2	macroalcohol de polibutadieno hidrogenado con funcionalidad metacrilato (Mn = 4750 g/mol)
	MM-1	macromonómero de polibutadieno hidrogenado con funcionalidad metacrilato (Mn = 2000 g/mol)
15	MM-2	macromonómero de polibutadieno hidrogenado con funcionalidad metacrilato (Mn = 4750 g/mol)
	M _n	peso molecular promedio en número
	M _w	peso molecular promedio en peso
20	NB3020	Nexbase [®] 3020, aceite base del grupo III de Neste con una KV ₁₀₀ de 2,2 cSt
	NB3043	Nexbase [®] 3043, aceite base del grupo III de Neste con una KV ₁₀₀ de 4,3 cSt
25	Aceite base (C)	mezcla de aceites base API comercialmente disponibles Yubase 3 (aceite base del grupo II de API) y Yubase 4 plus (aceite base del grupo III de API) en una relación de peso de 70/30, de SK Lubricants Co. Ltd., con una KV ₁₀₀ de 3,1 y 4,2 cSt, respectivamente
	OEM	fabricante original de equipo
30	PDI	índice de polidispersidad, distribución del peso molecular calculada por medio de M _w /M _n
	Sty	estireno
35	VI	índice de viscosidad, medido según la norma ASTM D2270

Procedimientos de ensayo

Los polímeros según la presente invención y los ejemplos comparativos se caracterizaron con respecto a su peso molecular y su PDI.

En la presente invención, los pesos moleculares promedio en peso (M_w) de los polímeros (depresor del punto de fluidez (P) y mejorador del índice de viscosidad (V)) se determinan mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando patrones de calibración de poli(metacrilato de metilo) utilizando las condiciones de medición siguientes:

Eluyente: tetrahidrofurano (THF)

Temperatura de operación: 40°C

Grupo de columnas: el grupo de columnas consiste en una precolumna (PSS-SDV 100 Å 10 µm 8,0 × 50 mm) y tres columnas (2× PSS-SDV Linear XL 10 µm 8,0 × 300 mm, 1 × PSS-SDV 100 Å 10 µm 8,0 × 300 mm), todas las columnas con un tamaño de partícula promedio de 10 µm (PSS Standards Service GmbH, Maguncia, Alemania) *Caudal:* 1 ml/min

Volumen inyectado: 100 µl

Instrumento: Shodex GPC101 que consiste en un automuestreado, una bomba y un horno de columna

Dispositivo de detección: un detector de índice de refracción de Shodex.

El peso molecular promedio en número (M_n) del macromonómero se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) usando patrones de calibración de polibutadieno (PSS Standards Service GmbH, Maguncia, Alemania) según la norma DIN 55672-1 usando las condiciones de medición siguientes:

Eluyente: tetrahidrofurano (THF)

Temperatura de operación: 35 °C

Grupo de columnas: el grupo de columnas consiste en una precolumna (PSS-SDV; 10 µ; 8 x 50 mm); cuatro columnas PSS-SDV con un tamaño de 300 x 8 mm y un tamaño de partícula promedio de 10 µm (SDV-LXL, SDV-LinL, 2 columnas SDV 100 Å (PSS Standards Service GmbH, Maguncia, Alemania)); y una columna de separación de picos de disolvente con un tamaño de 8x100 mm (KF-800D de la empresa Shodex)

Caudal: 1 ml/min

Volumen inyectado: 100 µl

Instrumento: Agilent 1100 series que consiste en un automuestreado, una bomba y un horno de columna

Dispositivo de detección: un detector de índice de refracción de Agilent 1100 series

Las composiciones de aditivo (A) que incluyen los polímeros (P) y (V) según la presente invención y los ejemplos comparativos se caracterizaron con respecto a su índice de viscosidad (VI) según la norma ASTM D 2270, así como su viscosidad cinemática a 40° C (KV₄₀) y a 100 °C (KV₁₀₀) según la norma ASTM D7042.

Se realizó una prueba de almacenamiento a 25 °C durante 1 semana después de preparar la composición de aditivo que consistía en la mezcla (V) y (P) y se determinó mediante observación visual. "Satisfactoria" significa que la composición del aditivo muestra una apariencia transparente después del almacenamiento. "Deficiente" significa que la composición del aditivo muestra una apariencia turbia, lo que significa que es heterogénea y tiene riesgo de separación durante el almacenamiento a largo plazo. En general, la composición de aditivos se almacena en tambores o tanques en masa. En caso de que la composición de aditivo se separe en dos fases (VII y PPD) durante el almacenamiento, el fluido que contiene la composición de aditivo no proporciona las propiedades de viscosidad adecuadas porque las dosis adecuada de VII y PPD no se cargan en el fluido debido a la separación.

Síntesis de macroalcoholes (polibutadieno hidrogenado hidroxilado) MA-1 y MA-2

El macroalcohol se sintetizó por polimerización aniónica de 1,3-butadieno con butil-litio a 20-45 °C. Al alcanzar el grado de polimerización deseado, la reacción se detuvo mediante la adición de óxido de propileno y el litio se eliminó por precipitación con metanol. Posteriormente, el polímero se hidrogenó en atmósfera de hidrógeno en presencia de un catalizador de metal noble hasta 140 °C y 200 bares de presión. Una vez finalizada la hidrogenación, se eliminó el catalizador de metal noble y se extrajo el disolvente orgánico a presión reducida. Finalmente, se diluyó el MA-2 con NB3020 hasta un contenido de polímero del 70% en peso. El MA-1 se mantuvo al 100%.

La tabla 2 resume los datos de caracterización de MA-1 y MA-2

Tabla 2: Datos de caracterización de los macromonómeros utilizados.

	M _n [g/mol]	Nivel de hidrogenación [%]	Funcionalidad OH [%]
MA-1	2.000	>99	>98
MA-2	4.750	>99	>98

Síntesis de macromonómeros MM-1 y MM-2

En un aparato con agitación de 2 l equipado con agitador de sable, tubo de entrada de aire, termopar con controlador, manta calefactora, columna con un relleno aleatorio de espirales de alambre de 3 mm, divisor de vapor, termómetro superior, condensador de reflujo y enfriador de sustrato se disuelven 1000 g de los macroalcoholes descritos anteriormente en metacrilato de metilo (MMA) mediante agitación a 60 °C. Se añaden a la solución 20 ppm de radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo y 200 ppm de hidroquinona monometil éter. Después de calentar a reflujo de MMA (temperatura del fondo de aproximadamente 110 °C) mientras se hace pasar aire para la estabilización, se separan por destilación aproximadamente 20 ml de MMA para el secado azeotrópico. Después de enfriar a 95 °C, se añade LiOCH₃ y la mezcla se vuelve a calentar a reflujo. Después del tiempo de reacción de aproximadamente 1 hora, la temperatura superior ha descendido a aproximadamente 64 °C debido a la formación de metanol. El azeótropo de metanol/MMA formado se separa por destilación constantemente hasta que se vuelve a establecer una temperatura de la parte superior constante de aproximadamente 100 °C. A esta temperatura, se deja reaccionar la mezcla durante una hora adicional. Para un tratamiento posterior, la mayor parte del MMA se extrae a presión reducida. Los residuos de catalizador insolubles se eliminan mediante filtración a presión (filtro de profundidad Seitz T1000).

La tabla 3 resume las cantidades de macroalcohol, MMA y LiOCH₃ utilizadas para la síntesis de macromonómeros MM-1 y MM-2.

Tabla 3: Cantidades de macroalcoholes, MMA y catalizador para la transesterificación de los macromonómeros.

Macromonómero	Macroalcohol	cantidad de MMA [g]	cantidad de LiOCH ₃ [g]
MM-1	MA-1	500	1,5
MM-2	MA-2	450	0,3

- Debido a su alto peso molecular, los polibutadienos hidrogenados hidroxilados también pueden denominarse macroalcoholes en el contexto de la presente invención. Los ésteres correspondientes del ácido (met)acrílico también pueden denominarse macromonómeros en el contexto de la presente invención (monómero a)).

Síntesis de polímeros según la presente invención

Ejemplo de trabajo de mejorador del índice de viscosidad (V-1)

La mezcla de monómeros cuya composición se muestra en la tabla 5 se diluye con una mezcla 1,3/98,7 de Nexbase 3020 e Hydroseal G232 H, de modo que la concentración de monómeros en aceite sea del 60% en peso. Un aparato con matraz de 4 bocas y agitador de sable de vidrio de precisión se carga inicialmente con el 50% en peso de la mezcla de reacción preparada anteriormente. Después de calentar a 90 °C en atmósfera de nitrógeno, se añade a la mezcla de reacción el 0,18% en peso (con respecto a la cantidad de monómeros) del iniciador 2,2-bis(terc-butilperoxi)butano para iniciar la reacción. Se añade la misma cantidad de iniciador e Hydroseal G232 H al otro 50% de la mezcla de reacción, de forma que la concentración de monómeros en el aceite sea del 40% en peso, que se añade de forma constante al matraz a lo largo de tres horas a 90 °C. La reacción se mantiene a 90 °C y 1 hora después de la dosificación de la mezcla de reacción, se añade el 0,2% en peso (con respecto a la cantidad de monómeros) de 2,2-bis(terc-butilperoxi)butano. La mezcla de reacción se agita a 90 °C durante 2 horas adicionales y se añade el 0,2% (con respecto a la cantidad de monómeros) de 2,2-bis(terc-butilperoxi)butano, y después se diluye hasta una solución de polímero al 35% en peso en aceite con Hydroseal G232 H para obtener el VII final (V-1).

Ejemplo de trabajo de mejorador del índice de viscosidad (V-2)

La mezcla de monómeros cuya composición se muestra en la tabla 5 se diluye con una mezcla 15,52/65,45/19,03 de Nexbase 3020, Hydroseal G232 H y Nexbase 3043, de modo que la concentración de monómeros en aceite sea del 60% en peso. Un aparato con matraz de 4 bocas y agitador de sable de vidrio de precisión se carga inicialmente con el 50% en peso de la mezcla de reacción preparada anteriormente. Después de calentar a 90 °C en atmósfera de nitrógeno, se añade a la mezcla de reacción el 0,09% en peso (con respecto a la cantidad de monómeros) del iniciador 2,2-bis(terc-butilperoxi)butano para iniciar la reacción. Se añade el 0,29% (con respecto a la cantidad de monómeros) de iniciador al otro 50% de la mezcla de reacción, que se añade de forma constante al matraz a lo largo de tres horas a 90°C. La reacción se mantiene a 90 °C y 1 hora después de la dosificación de la mezcla de reacción, se añade de forma constante al matraz el 0,18% en peso (con respecto a la cantidad de monómeros) de 2,2-bis(terc-butilperoxi)butano y Nexbase 3043 a lo largo de tres horas, de modo que el producto sólido después del final de la alimentación sea del 39,8% en peso. La mezcla de reacción se agita a 90 °C durante 2 horas adicionales y se añade el 0,18 % (con respecto a la cantidad de monómeros) de 2,2-bis(terc-butilperoxi)butano, y después se diluye hasta una solución en aceite de polímero al 25% en peso con Nexbase 3043 para obtener el VII final (V-2).

Ejemplo de trabajo de depresores del punto de fluidez P-1 a P-6 y ejemplo comparativo de depresores del punto de fluidez P-7* y P-8*

Un matraz de fondo redondo de vidrio de 4 bocas equipado con condensador, agitador y termopar se cargó inicialmente con una mezcla de monómeros y DDM tal como se muestra en la tabla 4 e Hydroseal G232 H, de modo que la concentración de monómeros en el aceite fuera del 97,7% en peso. La mezcla de monómeros se calentó a 120 °C en atmósfera de nitrógeno.

Preparación de la solución de iniciador: se diluyó el 0,2 % en peso (con respecto al peso total de los monómeros) de iniciador de 2,2-bis(terc-butilperoxi)butano con Hydroseal G232 H, de modo que la concentración del iniciador en el aceite fuera del 20% en peso.

Se añadió el 10% en peso de la solución de iniciador total al matraz a lo largo de 45 minutos. Se añadió el 20% en peso de la solución de iniciador total al matraz a lo largo de 45 minutos. Después de ello, la temperatura de reacción se aumentó a 105 °C, después se añadió al matraz la mezcla de alimentación de iniciador restante a lo largo de 30 minutos. La mezcla de reacción se mantuvo a 105 °C durante 60 minutos, después se añadió Hydroseal G232 H, de modo que el producto sólido fuera el 56,66% en peso, y se agitó a 105 °C durante 60 minutos para obtener el PPD final (ejemplos de trabajo: P-1 a P-6 y ejemplo comparativo: P-7* y P-8*).

La tabla 4 siguiente muestra las mezclas de reacción utilizadas para preparar los ejemplos de trabajo y comparativos. Los componentes monoméricos totalizan el 100%. La cantidad de agente de transferencia de cadena se proporciona

con respecto a la cantidad total de monómeros. Los pesos moleculares promedio en peso (M_w) también se muestran en la tabla 4.

5 Los PPD (P-1 a P-6, P-7* y P-8*) y VII (V-1 y V-2) mencionados anteriormente se mezclaron y se obtuvieron las composiciones de aditivo (ejemplos de trabajo: Ej. A-1 a Ej. A-10 y ejemplos comparativos: Comp. A-1* a Comp. A-3*). La relación de mezcla, el contenido polimérico y el aspecto (prueba de almacenamiento) se muestran en la tabla 5 y la tabla 6 a continuación.

10 Los ejemplos de trabajo de la composición de aditivo (Ej. A-1 a Ej. A-10) mostraron un aspecto transparente después del ensayo de almacenamiento, lo que significa que la combinación de VII y PPD según la presente invención da lugar a composiciones de aditivo con buena compatibilidad y buen rendimiento de almacenamiento. Por el contrario, las composiciones de aditivos comparativas (Comp. A-1* a Comp. A-3*) mostraron un aspecto turbio debido a la deficiente compatibilidad del componente VII y el componente PPD.

Tabla 4: Polímeros: Mezclas de reacción utilizadas para preparar ejemplos de trabajo y ejemplos comparativos.

	MM-1 [% en peso]	MM-2 [% en peso]	C _{12/14} AMA [% en peso]	C _{16/18} AMA [% en peso]	C ₄ AMA [% en peso]	C ₁ AMA [% en peso]	Sty [% en peso]	f _{rama}	CTA [% en peso]	M _w /1000 [g/mol]	PDI	Contenido polimérico sólido, [% en peso]
V-1	27,5	-	0,1	5,0	54,5	12,7	0,2	2,5	0,58	134	3,5	35,0
V-2	-	24,0	10,1	-	64,4	0,2	1,3	1,0	-	375	4,8	25,0
P-1	-	-	45,0	30,0	-	25,0	-	-	1,9	26	2,2	56,7
P-2	-	-	45,0	30,0	-	25,0	-	-	2,9	19	2,2	56,7
P-3	-	-	35,0	35,0	-	30,0	-	-	1,1	45	2,2	56,7
P-4	-	-	40,0	35,0	-	25,0	-	-	1,9	27	2,3	56,7
P-5	-	-	35,0	40,0	-	25,0	-	-	1,9	28	2,1	56,7
P-6	-	-	30,0	45,0	-	25,0	-	-	1,9	28	2,3	56,7
P-7*	-	-	94,0	6,0	-	-	-	-	0,44	78	2,5	56,7
P-8*	-	-	94,0	6,0	-	-	-	-	0,29	113	2,4	56,7

Table 5: Inventive additive compositions (A): Blend ratio, appearance and solid content of additive compositions (working examples A-1 to Ex. A-10).

	Examples	Blend ratio, % by weight									
		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10
	V-1	94.69	94.69	94.69	-	98.89	-	94.68	94.68	94.68	-
	V-2	-	-	-	90.2	-	80.0	-	-	-	98.77
	P-1	5.31	-	-	9.8	1.11	20.0	-	-	-	1.23
	P-2	-	5.31	-	-	-	-	-	-	-	-
	P-3	-	-	5.31	-	-	-	-	-	-	-
	P-4	-	-	-	-	-	-	5.32	-	-	-
	P-5	-	-	-	-	-	-	-	5.32	-	-
	P-6	-	-	-	-	-	-	-	-	5.32	-
	Solid polymer content in additive composition, wt%	36.1	36.1	36.1	28.1	35.2	31.3	36.2	36.2	36.2	25.4
	Storage test	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good

Table 6: Comparative additive compositions: Blend ratio, appearance and solid content on additive composition (Comp. A-1* to Comp. A-3*)

	Comparative examples	Comp. A-1*	Comp. A-2*	Comp. A-3*
Blend ratio, wt %	V-1	94.39	-	-
	V-2	-	89.22	80.0
	P-7*	5.61	-	20.0
	P-8*	-	10.78	-
Solid polymer content of polymers (V) and (P) in the additive composition, wt%		36.2	28.4	31.3
Storage test		bad	bad	bad

*) comparative examples

Evaluación de candidatos a composición de aditivo

5

Las composiciones de aditivos A-1 a A-4 y A-6, según la presente invención, así como las composiciones de aditivos comparativas Comp. A-1* a Comp. A-3*, se formularon con paquete ATF y aceite base (C) según una relación de mezcla tal como se muestra en la tabla 7, y se evaluaron KV₁₀₀, KV₄₀, VI y BF-40. Las formulaciones de la invención

de aceite lubricante Ej. F y formulaciones comparativas de aceites lubricantes Comp. F y su rendimiento viscométrico se muestran en la tabla 7 a continuación.

5 Para demostrar el efecto mejorado en el índice de viscosidad cuando se usa la composición de aditivo de la presente invención en una formulación de aceite lubricante, se ajustó la KV₁₀₀ de todos los fluidos a 4,9-5,0 cSt.

10 Las formulaciones de aceite lubricante Ej. F-1 a Ej. F-3 y Comp. F-1* incluyen todas el mismo componente VII V-1. Mientras mantienen las propiedades apropiadas a baja temperatura (BF-40), las formulaciones según la invención (Ejemplos F-1 a Ej. F-3) también muestran un índice de viscosidad mucho más alto en comparación con la formulación comparativa Comp. F-1*, con diferencia de 3 a 7 puntos en el valor del VI.

15 Las formulaciones de aceite lubricante Ej. F-4 a Ej. F-5 de la invención, así como las formulaciones comparativas de aceite lubricante Comp. F-2* y Comp. F-3*, incluyen todas el mismo componente VII V-2. A la vez que conservan las propiedades apropiadas a baja temperatura (BF-40), las formulaciones según la invención (Ejemplos F-4 a Ej. F-5) también muestran un índice de viscosidad mucho más alto en comparación con la formulación comparativa Comp. F-2* y Comp. F-3*, con diferencia de 6 a 8 puntos en el valor del VI.

Table Z: Lubricating oil formulations: Viscometric performance of the working examples (F) and comparative examples (Comp. F)

	Additive Composition (A)	VII Component (V)	PPD Component (P)	Ex. F-1	Ex. F-2	Ex. F-3	Ex. F-4	Ex. F-5	Comp. F-1*	Comp. F-2*	Comp. F-3*
Blend ratio, wt%	A-1	(V-1)	(P-1)	9.42	-	-	-	-	-	-	-
	A-2	(V-1)	(P-4)	-	9.42	-	-	-	-	-	-
	A-3	(V-1)	(P-5)	-	-	9.42	-	-	-	-	-
	A-4	(V-2)	(P-1)	-	-	-	5.1	-	-	-	-
	A-6	(V-2)	(P-1)	-	-	-	-	5.43	-	-	-
	Comp.A-1*	(V-1)	(P-7*)	-	-	-	-	-	8.91	-	-
	Comp.A-2*	(V-2)	(P-8*)	-	-	-	-	-	-	4.64	-
	Comp.A-3*	(V-2)	(P-7*)	-	-	-	-	-	-	-	4.79
	Base oil (C)			83.33	83.33	83.33	87.65	87.32	83.84	88.11	87.96
	DI Package			7.25	7.25	7.25	7.25	7.25	7.25	7.25	7.25
	KV ₁₀₀			4.936	4.950	4.976	4.920	4.953	4.950	4.927	4.954
	KV ₄₀			18.05	18.04	18.07	18.34	18.47	18.29	18.67	18.88
	VI			222	224	226	215	215	219	209	207
BF-40				3400	3400	3400	4000	4600	3400	4000	4600

*) comparative examples

REIVINDICACIONES

1. Una composición de aditivo (A) que comprende un mejorador del índice de viscosidad (V) y un depresor del punto de fluidez (P),
 5 en la que el mejorador del índice de viscosidad (V) es un polímero que tiene un peso molecular promedio en peso (M_w) de 100.000 a 1.000.000 g/mol y que puede obtenerse polimerizando una composición monomérica que comprende:
 a) del 10 al 30% en peso de uno o más macromonómeros basados en polibutadieno a) que tienen un peso molecular promedio en número de 500 a 10.000 g/mol, con respecto al peso total de la composición monomérica del mejorador de la viscosidad,
 10 b) del 50 al 70% en peso de (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de butilo, un monómero que tiene de 8 a 17 átomos de carbono seleccionado de un grupo que consiste en estireno o un estireno sustituido que tiene un sustituyente alquilo en la cadena lateral o una mezcla de los mismos, con respecto al peso total de la composición monomérica del mejorador de la viscosidad,
 c) del 1 al 15% en peso de un monómero seleccionado de entre (met)acrilatos de alquilo C_7 - C_{30} lineales o ramificados o una mezcla de los mismos, con respecto al peso total de la composición monomérica del mejorador de la viscosidad,
 15 en la que el depresor del punto de fluidez (P) es un polímero que tiene un peso molecular promedio en peso (M_w) de 10.000 a 60.000 g/mol y que puede obtenerse polimerizando una composición monomérica que comprende:
 e) del 20 al 35% en peso de un monómero seleccionado de entre (met)acrilatos de alquilo C_1 - C_6 lineales o ramificados o una mezcla de los mismos,
 20 f) del 20 al 75% en peso de un monómero seleccionado de entre (met)acrilatos de alquilo C_7 - C_{15} lineales o ramificados, con respecto al peso total de la composición monomérica,
 g) del 5 al 60% en peso de al menos un monómero seleccionado de entre (met)acrilatos de alquilo C_{16} - C_{24} lineales o ramificados, con respecto al peso total de la composición monomérica,
 en la que la relación en peso de (V) a (P) es de 99:1 a 80:20, con respecto al contenido polimérico sólido total de los
 25 polímeros (V) y (P) en la composición de aditivo.
2. La composición de aditivo (A) según la reivindicación 1, en la que el polímero mejorador del índice de viscosidad (V) tiene un peso molecular promedio en peso de 100.000 a 600.000 g/mol.
- 30 3. La composición de aditivo (A) según la reivindicación 1 o 2, en la que el macromonómero basado en polibutadieno a) tiene un peso molecular promedio en número de 1000 a 6000 g/mol, de forma más preferida de 1500 a 5500 g/mol.
4. La composición de aditivo (A) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el monómero e) se selecciona de entre (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de butilo o una mezcla de los mismos, siendo preferentemente
 35 (met)acrilato de metilo.
5. La composición de aditivo (A) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la cantidad de monómero f) es del 20 al 60% en peso, de forma más preferida del 25 al 55% en peso, con respecto al peso total de la composición monomérica del depresor del punto de fluidez (P).
 40
6. La composición de aditivo (A) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la cantidad de monómero g) es del 20 al 50% en peso, de forma más preferida del 25 al 50% en peso, con respecto al peso total de la composición monomérica del depresor del punto de fluidez (P).
- 45 7. La composición de aditivo (A) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que las cantidades de monómeros e), f) y g) en la composición monomérica del depresor del punto de fluidez (P) totalizan del 95 al 100% en peso, con respecto al peso total de la composición monomérica del depresor del punto de fluidez (P).
8. La composición de aditivo (A) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la cantidad de monómero b) es del 55 al 70% en peso, con respecto al peso total de la composición monomérica del mejorador del índice de viscosidad (V).
 50
9. La composición de aditivo (A) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el monómero c) se selecciona de entre un metacrilato de alquilo C_{12-14} lineal, un metacrilato de alquilo C_{16-18} lineal o una mezcla de los
 55 mismos.
10. La composición de aditivo (A) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que la composición monomérica del mejorador del índice de viscosidad (V) comprende además del 0 al 20% en peso, de forma más preferida del 0,1 al 20% en peso, de forma aún más preferida del 0,1 al 15% en peso, de la forma más preferida del
 60 0,1 al 10% en peso de un monómero d) seleccionado del grupo que consiste en (met)acrilatos de eteralcoholes, (met)acrilatos de aminoalquilo, aminoalquil(met)acrilamidas o una mezcla de los mismos.
11. La composición de aditivo (A) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que las cantidades de monómeros a), b), c) y d) en la composición monomérica del mejorador del índice de viscosidad (V) totalizan del 95 al
 65 100% en peso, con respecto al peso total de la composición monomérica del mejorador del índice de viscosidad.

12. La composición de aditivo (A) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que el polímero mejorador del índice de viscosidad (V) tiene un peso molecular promedio en peso (M_w) de 100.000 a 600.000 g/mol.

5 13. Un procedimiento para preparar la composición de aditivo (A) tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el procedimiento comprende las etapas siguientes:

(x) preparar un mejorador del índice de viscosidad (V) proporcionando una composición monomérica e iniciando la polimerización por radicales en la composición monomérica para preparar el polímero (V),

(y) preparar un depresor del punto de fluidez (P) proporcionando una composición monomérica e iniciando la polimerización por radicales en la composición monomérica para preparar el polímero (P),

10 (z) mezclar el mejorador del índice de viscosidad (V) con el depresor del punto de fluidez (P) para proporcionar la composición de aditivo (A).

14. Una formulación de aceite lubricante que comprende:

(i) un aceite base o una mezcla de aceites base, y

15 (ii) una composición de aditivo (A) tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

15. Uso de la composición de aditivo (A) tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 como aditivo de lubricante en una formulación de aceite lubricante para mejorar la estabilidad en almacenamiento, el índice de viscosidad y el rendimiento a baja temperatura de dicha formulación de aceite lubricante.