

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 970 054**

51 Int. Cl.:

C10M 143/12 (2006.01)
C10N 20/02 (2006.01)
C10N 20/04 (2006.01)
C10N 20/00 (2006.01)
C10N 30/02 (2006.01)
C10N 40/04 (2006.01)
C10N 40/25 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2020** **E 20206288 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2023** **EP 3831913**

54 Título: **Concentrados de copolímero tribloque para composiciones de aceite lubricante**

30 Prioridad:

05.12.2019 US 201916704078

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.05.2024

73 Titular/es:

INFINEUM INTERNATIONAL LIMITED (100.0%)
P.O. Box 1, Milton Hill
Abingdon Oxfordshire OX13 6BB, GB

72 Inventor/es:

GALBRAITH, EWAN;
ZHAO, YI;
BRIGGS, STUART y
CUI, JUN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 970 054 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

Concentrados de copolímero tribloque para composiciones de aceite lubricante

Campo

- 5 En la presente memoria se describen copolímeros tribloque adecuados para su uso como modificadores de viscosidad/mejoradores del índice de viscosidad para composiciones de aceite lubricante que incluyen composiciones de aceite lubricante para automóviles de pasajeros, motores diésel de servicio pesado y motores diésel marinos, en fluidos funcionales, tales como fluidos de transmisión manual/automática. Los copolímeros tribloque pueden estar presentes en forma concentrada, opcionalmente con uno o más aditivos lubricantes, o como componente en composiciones de aceites lubricantes y/o fluidos funcionales. Más específicamente, ciertos polímeros tribloque lineales
- 10 pueden tener una arquitectura específica y una eficiencia espesante deseable (o un intervalo de eficiencias espesantes en una variedad de materias primas), y los concentrados que incorporan tales polímeros pueden exhibir viscosidades cinemáticas razonables.

Antecedentes

- 15 Los aceites lubricantes para uso en aceites de motor de cárter contienen componentes que se utilizan para mejorar el rendimiento viscométrico del aceite de motor, es decir, para proporcionar aceites multigrado tales como aceites multigrado SAE 5W-XX y 10W-XX, donde XX es 20, 30 o 40, o aceites de grado 0W-XX, donde XX es 08, 12, 16 o 20. Estos mejoradores del rendimiento de la viscosidad, comúnmente denominados mejoradores del índice de viscosidad (VII) o modificadores de la viscosidad (VM), incluyen copolímeros de olefina, polimetacrilatos, copolímeros de bloques y en estrella de estireno/dieno hidrogenado, y polímeros en estrella de isopreno hidrogenado.
- 20 Los copolímeros de olefinas (u OCP) que se usan como mejoradores del índice de viscosidad comprenden convencionalmente copolímeros de etileno, propileno y, opcionalmente, un dieno y proporcionan un buen efecto espesante en aceites a alta temperatura (eficiencia espesante o TE). Ciertos (co)polímeros también proporcionan una excelente eficiencia espesante y pueden ser más duraderos durante el uso (por ejemplo, exhiben un índice de estabilidad al corte más alto).
- 25 Los polímeros en estrella tipo VII están disponibles comercialmente y se han realizado muchas investigaciones para desarrollar polímeros en estrella que proporcionen el equilibrio óptimo entre estabilidad al corte, solubilidad y capacidad de acabado, eficiencia de espesamiento y propiedades a temperatura fría. En algunos casos, los polímeros en estrella pueden contener brazos de copolímeros multibloque para adaptarse a determinadas propiedades.
- 30 Por ejemplo, la patente de EE. UU. n.º 9,133,413 describe tanto los polímeros en estrella como los brazos de copolímero tribloque lineal a partir de los cuales se fabrican los polímeros en estrella como VII. Esos brazos de copolímero tribloque contienen bloques de dieno que tienen 5-35% en peso/65-95% en peso de butadieno/isopreno (preferiblemente 15-28% en peso de butadieno). Las patentes de EE. UU. n.º 4,788,361 y 5,458,792 también describen copolímeros tribloque simétricos y copolímeros tribloque asimétricos, respectivamente, como VII/VM potenciales.
- 35 Los VII se proporcionan comúnmente a los mezcladores de aceites lubricantes como un concentrado en el que el polímero VII se diluye en aceite para permitir, entre otros, la disolución del VII en el aceite base. Debido a la solubilidad limitada en ciertos aceites diluyentes, los concentrados de VM de copolímero de bloque de alquenilareno lineal/dieno hidrogenado generalmente tienen concentraciones de polímero activo más bajas y presentan mayores problemas de manejabilidad en comparación con los concentrados de copolímero en estrella o de copolímero de olefina. La funcionalización del copolímero de bloque de alquenilareno lineal/dieno hidrogenado exagera aún más los problemas
- 40 de solubilidad del diluyente. Un concentrado típico de VM de copolímero de bloques de estireno lineal/dieno hidrogenado puede contener tan solo 3% en masa de ingrediente activo (AI/polímero, siendo el resto aceite diluyente), ya que concentraciones más altas de estos polímeros normalmente dan como resultado una reducción en la fluidez de los concentrados a las temperaturas a las que se mezclan los lubricantes. Un aceite lubricante de cárter multigrado formulado típico puede requerir, dependiendo de la eficiencia de espesamiento (TE) del polímero, hasta un 3% en masa de polímero VM. Un concentrado de aditivo que proporcione esta cantidad de polímero puede introducir hasta un 20% en masa, basado en la masa total del lubricante terminado, de aceite diluyente.
- 45 Como la industria de los aditivos es altamente competitiva desde el punto de vista de los precios, y el aceite diluyente representa uno de los mayores costes de materia prima para los fabricantes de aditivos, los concentrados VM comúnmente contienen el aceite menos costoso capaz de proporcionar características de manejo adecuadas, generalmente un disolvente neutro (SN) Aceite 100 o SN150 Grupo I. Al utilizar dichos concentrados VM convencionales, el formulador de lubricantes terminados ha necesitado añadir una cantidad de aceite base de calidad relativamente alta (Grupo II o superior) como fluido corrector para asegurar que el rendimiento viscométrico del lubricante formulado permanezca dentro de las especificaciones.
- 50 Con respecto a los polímeros mejoradores del índice de viscosidad, aumentar el índice de viscosidad del polímero es uno de los pocos factores que pueden tender a influir en la economía de combustible. El índice de viscosidad, o VI, es un número empírico que depende de la viscosidad cinemática de un material, medida a 40°C y 100°C, y se calcula de acuerdo con ASTM D2270. Un VI más alto puede indicar un menor cambio de viscosidad con la temperatura y puede
- 55

correlacionarse con un mejor rendimiento de economía de combustible; específicamente, un mejorador del índice de viscosidad VI más alto puede tener una viscosidad cinemática más baja a 40°C, lo que puede dar como resultado pérdidas por fricción reducidas a viscosidades de cizallamiento bajas a 40°C, contribuyendo así a una mejor economía de combustible. Para obtener los máximos beneficios de economía de combustible, un mejorador del índice de viscosidad puede proporcionar una contribución de viscosidad reducida en una variedad de regímenes de cizallamiento alto y bajo, y en todo el intervalo de temperaturas de operación.

A medida que los estándares de rendimiento del aceite lubricante se han vuelto más estrictos, ha existido una necesidad continua de identificar componentes capaces de mejorar de manera conveniente y rentable el rendimiento general del lubricante. Por lo tanto, sería ventajoso poder proporcionar un concentrado de VM de copolímero de bloque de alquienilareno lineal/dieno hidrogenado que tenga una mayor concentración de ingrediente activo (polímero) manteniendo al mismo tiempo propiedades de flujo aceptables a temperaturas a las que normalmente se mezclan los lubricantes. También sería ventajoso que dicho copolímero proporcionara una combinación particular de propiedades ventajosas, tales como flexibilidad de composición, eficiencia espesante, índice de viscosidad y quizás lo más importante, la capacidad de espesarse en concentrados sin gelificación, preferiblemente de manera relativamente uniforme en diferentes tipos o grupos de bases/diluyentes.

Compendio

La presente descripción proporciona un concentrado de VM que comprende: de aproximadamente 60 partes a aproximadamente 90 partes de un aceite diluyente; y de aproximadamente 10 partes a aproximadamente 40 partes de un copolímero tribloque lineal caracterizado por la fórmula: D'-PA-D'', en donde D' representa un bloque derivado de dieno, PA representa un bloque derivado de monoalquienil areno y que tiene un peso molecular promedio en número de 20.000 Dalton a 36.000 Dalton, D'' representa un bloque derivado de dieno. El copolímero tribloque lineal está presente en una cantidad eficaz para modificar un KV100 del concentrado, que comprende al menos 50% en peso del aceite diluyente y al menos 9,5% en peso del copolímero tribloque lineal. El KV100 del aceite diluyente es de 2 cSt a 40 cSt, el KV100 del concentrado es inferior a 3000 cSt. Otros aspectos de la descripción son los indicados en las reivindicaciones adjuntas.

Descripción detallada de las realizaciones

Los copolímeros tribloque lineales de la presente descripción se pueden caracterizar por la fórmula:



en donde D' representa un bloque derivado de dieno, PA representa un bloque derivado de monoalquienil areno, D'' representa un bloque derivado de dieno pero que normalmente no es idéntico a D' (en peso molecular, en composición química o ambos).

Los concentrados de VM de la presente descripción pueden caracterizarse por una viscosidad cinemática lubricante a aproximadamente 100°C (KV100) y contener de 60 partes a 90 partes de un aceite diluyente; y de 10 partes a aproximadamente 40 partes de un copolímero tribloque lineal de la presente descripción. El aceite diluyente es la mayor parte del concentrado (es decir, el concentrado comprende más del 50% en peso del componente de aceite diluyente). Además, el copolímero tribloque lineal está presente en una cantidad eficaz para modificar el KV100 del concentrado.

La cantidad eficaz es tal que el concentrado incluye al menos 9,5% en peso del copolímero tribloque lineal (p. ej., al menos aproximadamente 9,8% en peso, al menos aproximadamente 10% en peso, al menos aproximadamente 11% en peso o al menos aproximadamente 12% en peso). Adicional o alternativamente, la cantidad eficaz puede ser tal que el concentrado pueda incluir hasta aproximadamente 40% en peso del copolímero tribloque lineal (p. ej., hasta aproximadamente 38% en peso, hasta aproximadamente 35% en peso, hasta aproximadamente 33% en peso, hasta aproximadamente 30% en peso, hasta aproximadamente 28% en peso, hasta aproximadamente 25% en peso, hasta aproximadamente 23% en peso, hasta aproximadamente 20% en peso, hasta aproximadamente 18% en peso, hasta aproximadamente 17% en peso, hasta aproximadamente 16% en peso, hasta aproximadamente 15% en peso, hasta aproximadamente 14% en peso, hasta aproximadamente 13% en peso, hasta aproximadamente 12% en peso, hasta aproximadamente 11% en peso, hasta aproximadamente 9,9% en peso, hasta aproximadamente 9,7% en peso, hasta aproximadamente 9,5% en peso, hasta aproximadamente 9,3% en peso, hasta aproximadamente 9,0% en peso, hasta aproximadamente 8,8% en peso, hasta aproximadamente 8,5% en peso, hasta aproximadamente 8,3% en peso, hasta aproximadamente 8,0% en peso, hasta aproximadamente 7,8% en peso o hasta aproximadamente 7,5% en peso. En particular, el concentrado puede incluir al menos un 6,0% en peso, al menos un 9,5% en peso, un 5,5% en peso a un 14% en peso, un 6,0% en peso a un 14% en peso, o un 9,5% en peso a un 14% en peso, del copolímero tribloque lineal.

El KV100 del concentrado, que contiene tanto el componente de aceite diluyente como el copolímero tribloque lineal, es de 3000 cSt o menos (p. ej., 2500 cSt o menos, 2000 cSt o menos, 1900 cSt o menos, 1800 cSt o menos, 1700 cSt o menos, 1600 cSt o menos, 1550 cSt o menos, 1500 cSt o menos, aproximadamente 1450 cSt o menos, aproximadamente 1400 cSt o menos, aproximadamente 1350 cSt o menos, aproximadamente 1300 cSt o menos, aproximadamente 1250 cSt o menos, aproximadamente 1200 cSt o menos, aproximadamente 1150 cSt o menos,

aproximadamente 1100 cSt o menos, aproximadamente 1050 cSt o menos, aproximadamente 1000 cSt o menos, aproximadamente 950 cSt o menos, aproximadamente 900 cSt o menos, aproximadamente 850 cSt o menos, aproximadamente 800 cSt o menos, aproximadamente 750 cSt o menos, aproximadamente 700 cSt o menos, o aproximadamente 650 cSt o menos). Opcionalmente, el KV100 del concentrado, que contiene tanto el componente de aceite diluyente como el copolímero tribloque lineal, puede ser al menos aproximadamente 100 cSt (p. ej., al menos aproximadamente 200 cSt, al menos aproximadamente 300 cSt, al menos aproximadamente 400 cSt, al menos aproximadamente 500 cSt, al menos aproximadamente 550 cSt, al menos aproximadamente 600 cSt, al menos aproximadamente 650 cSt, al menos aproximadamente 700 cSt, al menos aproximadamente 750 cSt, al menos aproximadamente 800 cSt, al menos aproximadamente 850 cSt, al menos aproximadamente 900 cSt, al menos aproximadamente 950 cSt, al menos aproximadamente 1000 cSt, al menos aproximadamente 1050 cSt, al menos aproximadamente 1100 cSt, al menos aproximadamente 1150 cSt, al menos aproximadamente 1200 cSt, o al menos aproximadamente 1250 cSt). En particular, el KV100 del concentrado puede ser de aproximadamente 3000 cSt o menos, de aproximadamente 2000 cSt o menos, de aproximadamente 1600 cSt o menos, de 100 cSt a 3000 cSt, de 100 cSt a 2000 cSt, de 100 cSt a 1600 cSt, de 1000 cSt a 2000 cSt, o de 500 cSt a 2000 cSt.

Los bloques D' y D" derivados del dieno pueden ser similares o diferentes, pero cada D' y D" pueden comprender individualmente butadieno, isopreno y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, los bloques de dieno D' y D" pueden derivarse mayoritaria o sustancialmente de monómeros de isopreno. Por ejemplo, los dienos D' y D" pueden comprender cada uno individualmente al menos aproximadamente 85% en peso de isopreno (p. ej., al menos aproximadamente 88% en peso, al menos aproximadamente 90% en peso, al menos aproximadamente 92% en peso, al menos aproximadamente 94% en peso al menos aproximadamente 96% en peso, al menos aproximadamente 97% en peso, al menos aproximadamente 98% en peso, al menos aproximadamente 99% en peso, al menos aproximadamente 99,5% en peso o al menos aproximadamente 99,9% en peso y/o no más de aproximadamente 14% en peso de butadieno (p. ej., no más de aproximadamente 12% en peso, no más de aproximadamente 10% en peso, no más de aproximadamente 8% en peso, no más de aproximadamente 6% en peso, no más de aproximadamente 4% en peso, no más de aproximadamente 3% en peso, no más de aproximadamente 2% en peso, no más de aproximadamente 1% en peso, no más de aproximadamente 0,5% en peso o no más de aproximadamente 0,1% en peso). En tales realizaciones, en particular, los dienos D' y D" pueden comprender cada uno individualmente al menos aproximadamente 97% en peso de isopreno y/o no más de aproximadamente 3% en peso de butadieno. Los bloques D' y D" pueden hidrogenarse ventajosamente para eliminarlos al menos aproximadamente 80% (p. ej., al menos aproximadamente 85%, al menos aproximadamente 90% o al menos aproximadamente 95%) de insaturaciones de dieno polimerizadas, y puede estar sustancial o completamente hidrogenados, normalmente después de la polimerización.

En otras realizaciones, al menos uno (o en algunos casos cada uno) de los bloques de dieno D' y D" pueden ser bloques de copolímero derivados de monómero de dieno mixto, en los que de aproximadamente 65% en peso a aproximadamente 95% en peso de las unidades de monómero incorporadas son de isopreno y de aproximadamente 5% en peso, hasta aproximadamente 35% en peso de las unidades monoméricas incorporadas son de butadieno, y en donde al menos aproximadamente 80% en peso (o al menos 90% en peso) de butadieno se incorpora en una configuración 1,4. En ciertas realizaciones de este tipo, al menos aproximadamente 15% en peso de las unidades monoméricas incorporadas pueden ser unidades de monómero de butadieno y/o no más de aproximadamente 25% en peso de las unidades monoméricas incorporadas pueden ser ventajosamente unidades de monómero de butadieno. En tales realizaciones al menos uno (o en algunos casos cada uno) de los bloques de dieno D' y D" pueden ser bloques de copolímero aleatorios.

Los monómeros de isopreno usados como precursores de los copolímeros tribloque lineales de la presente invención se pueden incorporar al copolímero tribloque en una configuración 1,4 o 3,4, o como una mezcla de los mismos. Preferiblemente, la mayoría (es decir, se puede incorporar más de 50% en peso del isopreno en cada bloque/copolímero individual como unidades 1,4, por ejemplo, más de aproximadamente 60% en peso, más de aproximadamente 70% en peso, más de aproximadamente 80% en peso, más de aproximadamente 90% en peso, más de aproximadamente 95% en peso, más de aproximadamente 97% en peso, más de aproximadamente 98% en peso, o más de aproximadamente 99% en peso, hasta aproximadamente 100% en peso. Por ejemplo, de aproximadamente 55% en peso a aproximadamente 100% en peso (tal como de aproximadamente 60% en peso a aproximadamente 100% en peso, de aproximadamente 65% en peso a aproximadamente 100% en peso, de aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 100% en peso, de aproximadamente 75% en peso a aproximadamente 100% en peso, de aproximadamente 80% en peso a aproximadamente 100% en peso, de aproximadamente 85% en peso a aproximadamente 100% en peso, de aproximadamente 90% en peso a aproximadamente 100% en peso, de aproximadamente 95% en peso a aproximadamente 100% en peso, de aproximadamente un 97% en peso a aproximadamente un 100% en peso, de aproximadamente un 98% en peso a aproximadamente un 100% en peso, o de aproximadamente un 99% en peso a aproximadamente un 100% en peso de las unidades de isopreno se puede incorporar en cada bloque/copolímero en una configuración 1,4. Una cantidad excesiva de polibutadieno, particularmente polibutadieno que tiene una configuración 1,2, en los bloques de dieno D' y/o D" puede tener un efecto adverso sobre las propiedades de bombeabilidad a baja temperatura.

En muchas realizaciones, los bloques D' y D" del copolímero no son idénticos entre sí en peso molecular, aunque pueden ser similares o idénticos en composición.

En una realización particular, el bloque D' puede exhibir un peso molecular promedio en número de aproximadamente 62.000 Dalton a aproximadamente 150.000 Dalton (p. ej., de aproximadamente 63.000 Dalton a aproximadamente 120.000 Dalton o de aproximadamente 63.000 Dalton a aproximadamente 95.000 Dalton), y el bloque D" puede exhibir un peso molecular promedio en número de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 80.000 Dalton (por ejemplo, de aproximadamente 20.000 Dalton a aproximadamente 75.000 Dalton).

En otra realización particular, el bloque D' puede exhibir un peso molecular promedio en número de aproximadamente 20.000 Dalton a aproximadamente 60.000 Dalton (por ejemplo, de aproximadamente 25.000 Dalton a aproximadamente 50.000 Dalton), y el bloque D" puede exhibir un peso molecular promedio en número de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 40.000 Dalton (por ejemplo, de aproximadamente 7.000 Dalton a aproximadamente 20.000 Dalton).

En cualquiera o ambas de las realizaciones particulares mencionadas anteriormente, el bloque de PA exhibe un peso molecular promedio en número de 20.000 Dalton a 36.000 Dalton, de 20.000 Dalton a 35.000 Dalton, de 20.000 Dalton a 30.000 Dalton, de 20.000 Dalton a 25.000 Dalton, de 25.000 Dalton a 36.000 Dalton, de 25.000 Dalton a 35.000 Dalton, o de 25.000 Dalton a 30.000 Dalton.

Además, en los copolímeros tribloque lineales según la presente descripción, una razón entre el peso molecular promedio en número de bloques de PA y una suma de los pesos moleculares promedio en número de bloques de D' + D" puede ser de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 0,50, por ejemplo, de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 0,45, de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 0,40, de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 0,35, de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 0,30, de aproximadamente 0,30 a aproximadamente 0,50, de aproximadamente 0,30 a aproximadamente 0,45, de aproximadamente 0,30 a aproximadamente 0,40, de aproximadamente 0,30 a aproximadamente 0,35, de aproximadamente 0,35 a aproximadamente 0,50, de aproximadamente 0,35 a aproximadamente 0,45, de aproximadamente 0,35 a aproximadamente 0,40, de aproximadamente 0,40 a aproximadamente 0,50, de aproximadamente 0,40 a aproximadamente 0,45, o de aproximadamente 0,45 a aproximadamente 0,50.

Además, de manera adicional o alternativa, en copolímeros tribloque lineales según la presente descripción, puede haber una razón entre los pesos moleculares promedio en número de los bloques de dieno. Por ejemplo, en una realización, una razón entre el peso molecular promedio del número de bloques D' y el peso molecular promedio del número de bloques D" puede ser superior a 1,00:1 hasta aproximadamente 1,25:1. Sin embargo, en otra realización, una razón entre el peso molecular promedio en número del bloque D' y el peso molecular promedio en número del bloque D" puede ser de aproximadamente 1,4:1 a aproximadamente 3,0:1. En otra realización más, una razón entre el peso molecular promedio en número de bloques D' y el peso molecular promedio en número de bloques D" puede ser de aproximadamente 6,0:1 a aproximadamente 30:1.

Debe entenderse que la expresión "peso molecular promedio en número", como se usa en la presente memoria, se refiere al peso molecular promedio en número medido mediante cromatografía de permeación en gel ("GPC", también conocida como cromatografía de exclusión por tamaño o "SEC") en un eluyente de tetrahidrofurano (THF) a aproximadamente 40°C y usando patrones de poliestireno relativamente monodispersos. Se informa de los pesos moleculares (p. ej., pesos moleculares promedio en número) de los bloques de dieno, D' y D", en la presente memoria medidos antes de cualquier hidrogenación que pueda realizarse después de la polimerización.

Entre los monómeros de monoalquenilareno entran en consideración compuestos monovinil-aromáticos, tales como estireno, monovinilnaftileno, así como sus derivados alquilados, como o-, m- y p-metilestireno, alfa-metilestireno, etilestirenos (en particular p-etilestireno), propil estirenos (en particular p-isopropilestireno) y butilestirenos terciarios (en particular para-t-butilestireno). En particular, el monoalquenil areno puede comprender o ser estireno.

Los copolímeros tribloque lineales de la presente descripción pueden tener un peso molecular promedio en número total (combinación aditiva de pesos moleculares promedio en número de los bloques D', PA y D") de aproximadamente 25.000 Dalton a aproximadamente 1.000.000 Dalton, por ejemplo, de aproximadamente 40.000 Dalton a aproximadamente 500.000 Dalton o de aproximadamente 50.000 Dalton a aproximadamente 200.000 Dalton.

Los copolímeros tribloque lineales de la presente descripción se pueden formar como polímeros vivos mediante polimerización aniónica, en disolución, en presencia de un iniciador aniónico, como se describe, por ejemplo, en las patentes de EE. UU. n.º RE27,145 y 4,116,917. Los iniciadores ejemplares pueden incluir o ser un hidrocarburo de (mono)litio. Los hidrocarburos de litio adecuados pueden incluir compuestos insaturados tales como alil litio, metalil litio; compuestos aromáticos tales como el fenillitio, los tollilitos, los xillitios y los naftillitios, y en particular, los alquillitios tales como metillitio, etillitio, propillitio, butillitio, amillitio, hexillitio, 2-etilhexillitio y n-hexadecillitio. En particular, el iniciador puede comprender o ser butillitio secundario. El iniciador o los iniciadores se pueden añadir a la mezcla de polimerización en dos o más etapas, opcionalmente junto con monómero adicional.

Los copolímeros tribloque lineales de la presente descripción pueden prepararse, y preferiblemente se preparan, mediante polimerización gradual de los monómeros, por ejemplo, polimerizando uno de los dos bloques de dieno, seguido de la adición de otro(s) monómero(s) (incluyendo específicamente o siendo monómero de monoalquenilareno), seguido de la polimerización del segundo de los dos bloques de dieno para formar un polímero

vivo que tiene la fórmula bloque de polidieno-bloque de poli(alquencilareno)-bloque de polidieno.

Si se desea que uno o ambos de D' y D" sean copolímeros de dieno aleatorios, tales como copolímeros de poliisopreno/polibutadieno, los bloques vivos de copolímero de polidieno, en ausencia del control adecuado de la polimerización, como se describe en patente de EE. UU. n.º 7,163,913, no serán un copolímero aleatorio y en su lugar comprenderán un bloque de polibutadieno, un segmento cónico que contiene productos de adición de butadieno e isopreno y un bloque de poliisopreno. Para preparar un copolímero aleatorio, el monómero de butadieno más reactivo se puede añadir gradualmente a la mezcla de reacción de polimerización que contiene el isopreno menos reactivo de manera que la razón molar de los monómeros en la mezcla de polimerización se mantenga en el nivel requerido. También es posible conseguir la aleatorización requerida añadiendo gradualmente a la mezcla de polimerización una mezcla de los monómeros a copolimerizar. También se pueden preparar copolímeros aleatorios vivos llevando a cabo la polimerización en presencia de un denominado aleatorizador. Los aleatorizadores pueden incluir o ser compuestos polares que no desactivan sustancialmente el proceso de polimerización y que tienden a aleatorizar la manera en que se incorporan los monómeros a la cadena polimérica. Los aleatorizadores adecuados pueden incluir, entre otros, aminas terciarias, tales como trimetilamina, trietilamina, dimetilamina, tri-n-propilamina, tribu-n-butilamina, dimetilnilina, piridina, quinolina, N-etil-piperidina, N-metilmorfolina; tioéteres, tales como sulfuro de dimetilo, sulfuro de dietilo, sulfuro de di-n-propilo, sulfuro de di-n-butilo, sulfuro de metiletilo; y en particular éteres tales como éter dimetilico, éter metílico, éter dietílico, éter di-n-propílico, éter di-n-butílico, éter dioctilo, éter dibencilico, éter difenílico, anisol, 1,2-dimetiloxietano, o-dimetiloxibenceno y éteres cíclicos, tales como tetrahidrofurano.

Incluso con la adición controlada de monómero y/o el uso de un aleatorizador, las porciones inicial y terminal de las cadenas poliméricas pueden tener una cantidad mayor que una "aleatoria" de polímero derivado del monómero más reactivo y menos reactivo, respectivamente. Por lo tanto, para los fines de esta invención, el término "copolímero aleatorio" significa una cadena polimérica, o un bloque polimérico, cuya preponderancia (p. ej., más del 80%, tal como más del 90% o más del 95%) resulta de la adición aleatoria de materiales comonómeros.

Los disolventes en los que se pueden formar los polímeros vivos pueden incluir disolventes líquidos relativamente inertes, tales como hidrocarburos, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos tales como pentano, hexano, heptano, octano, 2-etilhexano, nonano, decano, ciclohexano, metilciclohexano o similares, o combinaciones de los mismos, y/o hidrocarburos aromáticos, p. ej., benceno, tolueno, etilbenceno, los xilenos, dietilbencenos, propilbencenos o similares, o combinaciones de los mismos. El ciclohexano es particularmente ejemplar. Mezclas de hidrocarburos, p. ej., aceites lubricantes, se pueden usar adicional o alternativamente.

La temperatura a la que se lleva a cabo la polimerización viva se puede variar dentro de un amplio intervalo, tal como de aproximadamente -50°C hasta aproximadamente 150°C, tal como de aproximadamente 20°C hasta aproximadamente 80°C. La reacción se puede llevar a cabo adecuadamente en una atmósfera relativamente inerte, tal como en atmósfera de nitrógeno, y opcionalmente se puede llevar a cabo a presión, p. ej., una presión de aproximadamente 0,5 bar a aproximadamente 10 bar.

La concentración del iniciador usado para preparar el polímero vivo también puede variar dentro de un amplio intervalo y puede depender ventajosamente del peso molecular deseado del polímero vivo.

Los copolímeros de bloques lineales resultantes se pueden hidrogenar después usando cualquier medio adecuado. Puede usarse un catalizador de hidrogenación, p. ej., un compuesto de cobre o molibdeno. De forma adicional o alternativa se pueden utilizar catalizadores que contienen metales nobles o compuestos que contienen metales nobles. Los catalizadores de hidrogenación ejemplares contienen un metal no noble o un compuesto que contiene un metal no noble del Grupo VIII de la Tabla Periódica de Elementos, p. ej., hierro, cobalto y/o particularmente níquel. Ejemplos específicos pero no exclusivos de catalizadores de hidrogenación pueden incluir níquel Raney y níquel sobre kieselguhr. Los catalizadores de hidrogenación particularmente adecuados pueden ser aquellos obtenidos haciendo reaccionar compuestos de hidrocarbilo metálicos con compuestos orgánicos de cualquiera de los metales del grupo VIII, hierro, cobalto y/o níquel, conteniendo estos últimos compuestos al menos un compuesto orgánico que está unido al átomo de metal a través de un átomo de oxígeno como se describe, por ejemplo, en patente de RU n.º 1.030.306. En determinadas situaciones se puede dar preferencia a los catalizadores de hidrogenación obtenidos provocando un trialkilaluminio (p. ej., trietil aluminio (Al(Et)₃) o triisobutil aluminio) para reaccionar con una sal de níquel de un ácido orgánico (p. ej., salicilato de diisopropilo de níquel, naftenato de níquel, hexanoato de 2-etilo de níquel, benzoato de di-terc-butilo de níquel, sales de níquel de ácidos monocarboxílicos saturados obtenidas por reacción de olefinas que tienen de 4 a 20 átomos de carbono en la molécula con monóxido de carbono y agua en presencia de catalizadores ácidos, etc.) o con enolatos o fenolatos de níquel (p. ej., acet(on)ilacetato de níquel, la sal de níquel de butilacetofenona, etc.). Los expertos en la materia deberán conocer bien los catalizadores de hidrogenación adecuados, y la(s) lista(s) anterior(es) no pretende(n) ser necesariamente exhaustiva(s).

La hidrogenación de los copolímeros de bloques de la presente descripción se puede realizar adecuadamente, por ejemplo, en disolución, tal como en un disolvente que sea relativa o sustancialmente inerte durante la reacción de hidrogenación. Los disolventes adecuados pueden ser hidrocarburos saturados y/o mezclas de hidrocarburos saturados. Ventajosamente, el disolvente de hidrogenación puede ser el mismo que el disolvente en el que se realiza la polimerización, o puede ser miscible con el disolvente en el que se realiza la polimerización (por ejemplo, que contiene uno o más componentes que son los mismos que en el disolvente de polimerización). Normalmente, cuando

se realiza un proceso de hidrogenación, al menos 50% en moles, por ejemplo, al menos 70% en moles, al menos 80% en moles, al menos 90% en moles, al menos 95% en moles, al menos 99% en moles, al menos 99,5% en moles, al menos 99,9% en moles, o sustancialmente toda la insaturación olefínica original se puede hidrogenar en el proceso.

5 Adicional o alternativamente, los copolímeros de bloques lineales de la presente descripción se pueden hidrogenar selectivamente de modo que las saturaciones de olefinas se hidrogenen como anteriormente, mientras que las insaturaciones aromáticas se hidrogenan en menor medida. En ciertas realizaciones, menos de 15% (p. ej., menos de 10% o menos de 5%) de las insaturaciones aromáticas pueden hidrogenarse durante el proceso. Las técnicas de hidrogenación selectiva también son bien conocidas por los expertos en la materia y se describen, por ejemplo, en las patentes de EE. UU. n.º 3.595.942. RE 27.145. y 5.166.277.

10 Luego, el polímero se puede recuperar, por ejemplo, como un sólido o en forma líquida concentrada, del disolvente en el que se hidrogena por cualquier medio conveniente, tal como evaporando el disolvente. Alternativamente, un extractante tal como un aceite (p. ej., aceite lubricante) se puede añadir a la disolución y eliminar el disolvente de la mezcla así formada para proporcionar un concentrado. Los concentrados adecuados pueden contener de aproximadamente 3% en peso a aproximadamente 25% en peso (por ejemplo, en particular de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 23% en peso, de aproximadamente 6% en peso a aproximadamente 20% en peso, de aproximadamente 6,5% en peso a aproximadamente 20% en peso, o de aproximadamente 6,5% en peso a aproximadamente 15% en peso del copolímero tribloque lineal.

Los copolímeros tribloque lineales de la presente descripción se pueden usar ventajosamente en la formulación de composiciones de aceite lubricante para automóviles de pasajeros y motores diésel de servicio pesado. p. ej., para 20 cárteres, y en la formulación de fluidos para transmisiones manuales y/o automáticas. Las composiciones de aceite lubricante pueden comprender ventajosamente un concentrado de los copolímeros tribloque lineales y un componente de aceite diluyente de viscosidad lubricante, siendo deseablemente eficaz la cantidad de concentrado VM y/o la cantidad concentrada de copolímero tribloque lineal para modificar el índice de viscosidad de la composición de aceite lubricante, y opcionalmente otros aditivos según sea necesario para proporcionar a la composición de aceite 25 lubricante/fluido de transmisión las propiedades requeridas. Una vez diluidas, p. ej., desde una forma concentrada para la aplicación relevante, las composiciones de aceite lubricante y fluido de transmisión pueden contener el copolímero de bloques lineales de la presente descripción en una cantidad de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 2,5% en peso, p. ej., de aproximadamente 0,3% en peso a aproximadamente 1,5% en peso o de aproximadamente 0,4% en peso a aproximadamente 1,3% en peso, expresado como porcentaje en masa de ingrediente activo (AI) en la composición de aceite lubricante/fluido de transmisión completamente formulada. Los 30 copolímeros tribloque lineales de la presente descripción pueden comprender el único mejorador VI (o VM), o pueden usarse en combinación con otros mejoradores VI, por ejemplo, en combinación con un mejorador VI que comprende poliisobutileno, copolímeros de etileno y propileno (OCP). , polimetacrilatos, copolímeros de metacrilato, copolímeros de un ácido dicarboxílico insaturado y un compuesto vinílico, interpolímeros de estireno y ésteres acrílicos, y 35 copolímeros hidrogenados de estireno/isopreno, estireno/butadieno y otros copolímeros de isopreno/butadieno hidrogenados, así como los homopolímeros parcialmente hidrogenados de butadieno e isopreno.

Los copolímeros tribloque lineales según la presente descripción pueden exhibir ventajosamente una eficiencia espesante relativamente similar en una serie de diferentes tipos o grupos de bases de aceite diluyentes, tal como exhibiendo un intervalo de eficiencia espesante (TE) relativamente bajo. Como se define a continuación, las 40 mediciones del intervalo de TE normalmente pueden implicar mediciones de eficiencia de espesamiento de copolímeros tribloque lineales en al menos tres (preferiblemente al menos cuatro) tipos de aceites de referencia, o que implican al menos un aceite de referencia en al menos tres grupos de aceites de referencia (p. ej., al menos un aceite del Grupo II, un aceite del Grupo III y un aceite del Grupo IV). En particular, se pueden utilizar cuatro tipos diferentes de aceites de referencia, en tres grupos: un aceite "estándar" del Grupo III (por ejemplo, una base natural); un aceite 45 del Grupo III "no estándar" (por ejemplo, una base sintética GTL); un aceite del Grupo II; y un aceite del Grupo IV. En particular, el intervalo de TE de los copolímeros tribloque lineales puede ser ventajosamente como máximo aproximadamente 0,5 o como máximo aproximadamente 0,4, opcional pero preferiblemente mientras que los copolímeros de bloques lineales según la presente descripción exhiben además una eficiencia de espesamiento promedio del Grupo III (es decir, si fuera aplicable, un promedio numérico simple de las eficiencias espesantes en las 50 materias primas del Grupo III "estándar" y "no estándar") de al menos 1,7 o al menos 1,8. Adicional o alternativamente, en particular, el índice de viscosidad de una disolución al 1% en peso de copolímero tribloque lineal en materia prima del Grupo II (gramos de copolímero de bloque lineal por 100 gramos de materia prima) puede ser 165 o menos, 150 o menos, o 140 o menos (por ejemplo, al menos 90).

Opcional pero preferiblemente, los copolímeros tribloque lineales según la presente descripción pueden exhibir 55 ventajosamente fluidez, particularmente en forma concentrada. La prueba de vertido en vaso de precipitados indica la cantidad relativa (peso) de un concentrado de VM que fluye fuera de un vaso de precipitados en un período de tiempo determinado. La prueba de tan δ indica una respuesta viscoelástica relativa de una composición/concentrado que, para muestras fluidas, puede indicar fluidez o falta de ella. Por lo tanto, además de tener un KV100 apropiadamente bajo, los concentrados de copolímeros tribloque lineales pueden exhibir un vertido en el vaso de precipitados a ~80°C 60 de al menos el 80% (p. ej., al menos 83%, al menos 85%, al menos 87%, al menos 88%, al menos 89%, al menos 90%, al menos 91%, al menos 92%, al menos 93%, al menos 94%, o al menos el 95%; opcionalmente hasta 99% o hasta 98%) y/o una tan δ (G'/G') de al menos 1,0 (por ejemplo, al menos 1,3, al menos 1,5, al menos 1,7, al menos

1,8, al menos 1,9, al menos 2,0, al menos 2,2, al menos 2,4, al menos 2,6, al menos 2,8, al menos 3,0, al menos 3,5, al menos 4,0, al menos 4,5 o al menos 5,0; opcionalmente hasta 50, hasta 30, o hasta 20).

Los componentes de aceite diluyente de viscosidad lubricante útiles en el contexto de las composiciones de aceite lubricante de la presente descripción se pueden seleccionar entre aceites lubricantes naturales, aceites lubricantes sintéticos y mezclas de los mismos. El componente de aceite diluyente puede variar en viscosidad desde aceites minerales destilados ligeros hasta aceites lubricantes pesados tales como aceites para motores de gasolina, aceites lubricantes minerales y aceites diésel de servicio pesado. Generalmente, la viscosidad (cinemática) del componente de aceite diluyente puede variar de aproximadamente 2 cSt a aproximadamente 40 cSt, en particular de aproximadamente 4 cSt a aproximadamente 20 cSt, medida a ~100°C, es decir, antes de añadirle el copolímero de bloques lineal para formar la composición de aceite lubricante según la presente descripción.

Los componentes del aceite natural pueden incluir aceites animales, aceites vegetales (p. ej., aceite de ricino, aceite de manteca de cerdo, etc.), aceites líquidos de petróleo, y aceites minerales hidrorrefinados, tratados con disolventes o tratados con ácido, de tipo parafínico, nafténico y mixto parafínico-nafténico, y combinaciones de los mismos. Los aceites de viscosidad lubricante derivados de carbón o esquisto pueden servir adicional o alternativamente como componentes de petróleo útiles según la presente descripción.

Los componentes de aceites sintéticos pueden incluir aceites de hidrocarburos y aceites de hidrocarburos sustituidos con halo, tales como olefinas polimerizadas y copolimerizadas (p. ej., polibutilenos, polipropilenos, copolímeros de propileno-isobutileno, polibutilenos clorados, poli(1-hexenos), poli(1-octenos), poli(1-decenos)); alquilbencenos (por ejemplo, dodecibencenos, tetradecibencenos, dinonibencenos, di(2-etilhexil)bencenos); polifenilos (p. ej., bifenilos, terfenilos, polifenoles alquilados); y éteres de difenilo alquilados y sulfuros de difenilo alquilados y derivados, análogos, homólogos, copolímeros y combinaciones de los mismos.

Los polímeros e interpolímeros de óxido de alquileo y sus derivados en los que los grupos hidroxilo terminales han sido modificados mediante esterificación, eterificación, etc., constituyen otra clase de aceites lubricantes sintéticos conocidos. Estos están ejemplificados por polímeros de polioxialquileo preparados mediante polimerización de óxido de etileno y/o propileno, los éteres de alquilo y/o arilo de polímeros de polioxialquileo (p. ej., éter de metilpolisopropilenglicol que tiene un peso molecular (promedio en número) de aproximadamente 1000 o éter difenílico de polietilenglicol que tiene un peso molecular (promedio en número) de aproximadamente 1000 a aproximadamente 1500), y/o ésteres mono y policarboxílicos de los mismos, por ejemplo, ésteres de ácido acético, ésteres de ácidos grasos C₃-C₈ mixtos y oxoácido diéster C₁₃ de tetraetilenglicol.

Otra clase adecuada de componentes de aceites sintéticos comprende los ésteres de ácidos dicarboxílicos (p. ej., ácido ftálico, ácido succínico, ácidos alquilsuccínicos y ácidos alquenilsuccínicos, ácido maleico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido adipico, dímero de ácido linoleico, ácido malónico, ácidos alquilmalónicos, ácidos alquenilmalónicos) con cualquiera de una variedad de alcoholes (p. ej., alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol dodecílico, alcohol 2-etilhexílico, etilenglicol, monoéter de dietilenglicol, propilenglicol). Ejemplos específicos de tales ésteres incluyen adipato de dibutilo, sebacato de di(2-etilhexilo), fumarato de di-n-hexilo, sebacato de dioctilo, azelato de diisooctilo, azelato de diisodecilo, ftalato de dioctilo, ftalato de didecilo, sebacato de dieicosilo, el diéster de 2-etilhexilo del dímero de ácido linoleico y el éster complejo formado al hacer reaccionar un mol de ácido sebácico con dos moles de tetraetilenglicol y dos moles de ácido 2-etilhexanoico.

Los ésteres adicionales o alternativos que pueden ser útiles como componentes de aceites sintéticos pueden incluir los elaborados a partir de ácidos monocarboxílicos C₅ a C₁₂ y polioles y ésteres de poliol tales como neopentilglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol.

Los aceites a base de silicio tales como los aceites de silicato y polialquil-, poliaryl-, polialcoxi- o poliariilo-silicona comprenden otra clase útil de componentes de aceites sintéticos; tales aceites pueden incluir silicato de tetraetilo, silicato de tetraisopropilo, silicato de tetra-(2-etilhexilo), silicato de tetra-(4-metil-2-etilhexilo), silicato de tetra-(p-terc-butil-fenilo), hexa-(4-metil-2-etilhexil)disiloxano, poli(metil)siloxanos, poli(metilfenil)siloxanos y combinaciones de los mismos. Otros componentes de aceite sintético adicionales o alternativos pueden incluir ésteres líquidos de ácidos que contienen fósforo (p. ej., fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, éster dietílico del ácido decilfosfónico) y tetrahidrofuranos poliméricos.

Los concentrados de VM según la presente descripción pueden consistir esencialmente en (o pueden consistir en) un copolímero tribloque lineal según la presente descripción, un aceite diluyente y opcionalmente un depresor del punto de fluidez. Sin embargo, cuando los concentrados de VM incluyen más de esos componentes, pueden incluir ventajosamente uno o más aditivos de la composición del aceite lubricante, tales como (pero no necesariamente limitados a) un dispersante (p. ej., un dispersante sin cenizas), un detergente, un agente antidesgaste, un antioxidante, un inhibidor de la corrosión, un modificador de la fricción, un antiespumante, un agente de control del hinchamiento del sello o una combinación de los mismos. Los concentrados de VM que contienen una combinación de dichos aditivos también pueden denominarse concentrados de aditivos (o paquetes de aditivos (*addpacks*)). Los concentrados, antes o después de la adición de cualquier aditivo, o independientemente de cualquier otro aditivo, pueden emplear de 5% en masa a 25% en masa (por ejemplo, de 5% en masa a 18% en masa o de 10% en masa a 15% en masa) del concentrado que contiene el copolímero tribloque lineal y de 75% en masa a 95% en masa (por

ejemplo, de 82% en masa a 95% en masa o de 85% en masa a 90% en masa) del aceite diluyente.

Las composiciones de aceite lubricante que contienen los copolímeros tribloque lineales según la presente descripción, solos o como concentrados de VM según la presente descripción, también pueden contener aditivos o paquetes de aditivos similares.

- 5 Los depresores del punto de fluidez, también conocidos como mejoradores del flujo de aceite lubricante (LOFI), reducen la temperatura mínima a la que el fluido fluirá o se puede verter. Estos aditivos se conocen bien. Los aditivos típicos que pueden mejorar la fluidez del fluido a baja temperatura son copolímeros de fumarato de dialquilo C_8 a C_{18} /acetato de vinilo, polimetacrilatos y combinaciones de los mismos.

- 10 Los dispersantes sin cenizas normalmente facilitan la suspensión de insolubles en aceite resultantes de la oxidación de una composición de aceite lubricante durante el desgaste o la combustión. Son particularmente ventajosos para impedir la precipitación de lodos y la formación de barnices, particularmente en motores de gasolina.

- 15 Los detergentes que contienen metales o que forman cenizas pueden funcionar como detergentes para reducir o eliminar depósitos y como neutralizadores de ácido/inhibidores de óxido, reduciendo así el desgaste y la corrosión y extendiendo la vida útil del motor. Los detergentes generalmente comprenden una cabeza polar con una larga cola hidrófoba, comprendiendo la cabeza polar una sal metálica de un compuesto orgánico ácido. Las sales pueden contener una cantidad sustancialmente estequiométrica del metal, en cuyo caso normalmente se describen como sales normales o neutras, y normalmente tendrían un número de bases total o TBN (como se puede medir mediante ASTM D2896) de 0 a 80. Se puede incorporar una gran cantidad de una base metálica haciendo reaccionar el exceso de compuesto metálico (por ejemplo, un óxido o hidróxido) con un gas ácido (p. ej., dióxido de carbono). El detergente sobrebasificado resultante puede contener detergente neutralizado como capa exterior de una micela de base metálica (p. ej., carbonato). Dichos detergentes sobrebasificados pueden tener un TBN de 150 o más, y normalmente de 250 a 450 o más.

- 25 Las sales metálicas de dihidrocarbilo ditiofosfato se utilizan frecuentemente como agentes antidesgaste y antioxidantes en composiciones de aceites lubricantes. El metal puede ser un metal alcalino o alcalinotérreo, o aluminio, plomo, estaño, molibdeno, manganeso, níquel o cobre. Las sales de zinc se usan más comúnmente en aceites lubricantes y pueden prepararse de acuerdo con técnicas conocidas. p. ej., formando primero un ácido dihidrocarbilditiofosfórico (DDPA), generalmente mediante la reacción de uno o más alcoholes o un fenol con P_2S_5 y luego neutralizar el DDPA formado con un compuesto de zinc. Por ejemplo, se puede preparar un ácido ditiofosfórico haciendo reaccionar mezclas de alcoholes primarios y secundarios. Alternativamente, se pueden preparar múltiples ácidos ditiofosfóricos donde los grupos hidrocarbilo de uno son de carácter completamente secundario y los grupos hidrocarbilo de los otros son de carácter completamente primario. Para preparar la sal de zinc, se podría usar cualquier compuesto de zinc básico o neutro, pero generalmente se emplean óxidos, hidróxidos y carbonatos. Los aditivos comerciales contienen frecuentemente un exceso de zinc debido al uso de un exceso del compuesto básico de zinc en la reacción de neutralización.

- 35 Los inhibidores de oxidación o antioxidantes reducen la tendencia de las composiciones de aceite lubricante a deteriorarse en servicio. El deterioro oxidativo puede evidenciarse por lodos en el lubricante, depósitos similares a barnices en las superficies metálicas y por el aumento de la viscosidad. Dichos inhibidores de la oxidación pueden incluir, entre otros, fenoles impedidos, sales de metales alcalinotérreos de alquilfenoltioésteres tales como los que tienen cadenas laterales de alquilo C_5 a C_{12} , sulfuro de nonilfenol cálcico, fenatos solubles en aceite y fenatos sulfurados, hidrocarburos fosfosulfurados o sulfurados, ésteres de fósforo, tiocarbamatos metálicos, compuestos de cobre solubles en aceite como se describe en la patente de EE. UU. n.º 4.867.890, compuestos que contienen molibdeno, aminas aromáticas y similares, y combinaciones y/o productos de reacción de los mismos.

- 40 Los modificadores de fricción conocidos incluyen compuestos de organomolibdeno solubles en aceite. Dichos modificadores de fricción de organomolibdeno también pueden proporcionar créditos antioxidantes y antidesgaste a una composición de aceite lubricante. Como ejemplo de tales compuestos de organomolibdeno solubles en aceite, se pueden mencionar los ditiocarbamatos, ditiofosfatos, ditiofosfinatos, xantatos, tioantatos, sulfuros y similares, y mezclas de los mismos. Particularmente ejemplares son ditiocarbamatos de molibdeno, dialquilditiofosfatos, xantatos de alquilo, tioantatos de alquilo y combinaciones de los mismos.

- 45 Otros materiales modificadores de la fricción conocidos, que pueden estar presentes adicional o alternativamente en las composiciones de aceite lubricante según la presente descripción, pueden incluir monoésteres de glicerilo de ácidos grasos superiores, por ejemplo, monooleato de glicerilo; ésteres de ácidos policarboxílicos de cadena larga con dioles, por ejemplo, el éster de butanodiol de un ácido graso insaturado dimerizado; compuestos de oxazolina; monoaminas, diaminas y alquiléteraminas alcoxiladas sustituidas con alquilo, por ejemplo, amina de sebo etoxilada y éteramina de sebo etoxilada; y combinaciones de los mismos.

- 55 El control de la espuma en composiciones de aceite lubricante puede proporcionarse mediante un antiespumante del tipo polisiloxano, por ejemplo, aceite de silicona y/o polidimetilsiloxano.

Algunos de los aditivos mencionados anteriormente pueden proporcionar una multiplicidad de efectos; así, por ejemplo, un único aditivo puede actuar como dispersante-inhibidor de la oxidación. Este enfoque es bien conocido y

no es necesario desarrollarlo más en la presente memoria.

También puede ser necesario incluir un aditivo que mantenga la estabilidad de la viscosidad de la mezcla/composición. Por lo tanto, aunque los aditivos que contienen grupos polares pueden lograr una viscosidad adecuadamente baja en la etapa de premezcla, se ha observado que algunas composiciones pueden "envejecer" o aumentar su viscosidad cuando se almacenan durante períodos prolongados. Los aditivos que normalmente son eficaces para controlar este fenómeno de aumento de la viscosidad/envejecimiento pueden incluir hidrocarburos de cadena larga funcionalizados por reacción con ácidos y/o anhídridos mono-/dicarboxílicos usados en la preparación de los dispersantes sin cenizas, como se ha descrito anteriormente en la presente memoria.

A continuación se enumeran cantidades eficaces representativas de tales aditivos adicionales, cuando se usan en composiciones de aceite lubricante (cárter) según la presente descripción:

ADITIVO	% en masa (amplio)	% en masa (en particular)
Dispersante sin cenizas	0,1 - 20	1 - 8
Detergentes para metales	0,1 - 15	0,2 - 9
Inhibidor corrosivo	0 - 5	0 - 1,5
Ditiofosfato de dihidrocarbilo metal	0,1 - 6	0,1 - 4
Antioxidante	0 - 5	0,01 - 2
Depresor del punto de fluidez	0,01 - 5	0,01 - 1,5
Agente antiespumante	0 - 5	0,001 - 0,15
Agentes antidesgaste complementarios	0 - 1,0	0 - 0,5
Modificador de fricción	0 - 5	0 - 1,5
Base (copolímero + aceite diluyente)	Resto	Resto

Ejemplos

Esta invención puede entenderse mejor haciendo referencia a los siguientes ejemplos (no limitantes). En los siguientes Ejemplos, las propiedades de ciertos componentes o la propia composición se describen usando ciertos términos de la técnica, como se define a continuación. En los Ejemplos, todas las partes son partes en peso, a menos que se indique lo contrario.

El "Índice de estabilidad al cizallamiento (SSI)" mide la capacidad de los componentes poliméricos en los lubricantes del cárter para mantener el poder espesante durante condiciones de cizallamiento y generalmente es indicativo de la resistencia de un polímero a la degradación en condiciones de servicio. Cuanto mayor sea el SSI, menos estable será el polímero, es decir, más susceptible será a la degradación. El SSI se define como el porcentaje de pérdida de viscosidad derivada del polímero y se calcula de la siguiente manera:

$$SSI = 100 \times \frac{kv_{fresco} - kv_{después}}{kv_{fresco} - kv_{aceite}}$$

en donde kv_{fresco} es la viscosidad cinemática de la disolución que contiene polímero antes de la degradación, y $kv_{después}$ es la viscosidad cinemática de la disolución que contiene polímero después de la degradación. El SSI se determina convencionalmente utilizando ASTM D6278-98 (conocido como prueba de banco Kurt-Orban (KO) o DIN). El polímero que se está probando se puede disolver en un aceite base adecuado (por ejemplo, extraído con disolvente 150 neutro) hasta una viscosidad relativa de aproximadamente 2-3 cSt a ~100°C, y el fluido resultante se puede bombear a través del aparato de prueba especificado en el Protocolo ASTM D6278-98.

La "eficiencia de espesamiento (TE)" es representativa de la capacidad de un polímero para espesar el aceite por unidad de masa y se define como:

$$TE = \frac{2}{c \ln 2} \ln \left(\frac{kv_{aceite+polímero}}{kv_{aceite}} \right)$$

en donde c es la concentración de polímero (gramos de polímero/100 gramos de disolución), $kv_{aceite+polímero}$ es la viscosidad cinemática del polímero en el aceite de referencia, y kv_{aceite} es la viscosidad cinemática del aceite de referencia. En la mayoría de los casos, como en los Ejemplos siguientes, la TE se mide a una concentración de aproximadamente 1% en peso en un aceite de referencia.

El "intervalo de eficiencia de espesamiento (intervalo de TE)" es representativo de la uniformidad relativa de la eficiencia de espesamiento (TE) de un polímero en una serie de diferentes tipos o grupos de aceites de referencia, es decir, que implica al menos tres (preferiblemente al menos cuatro) tipos de aceites de referencia, o que implican al menos un aceite de referencia en al menos tres Grupos de aceites de referencia (por ejemplo, al menos un aceite del Grupo II, un aceite del Grupo III y un aceite del Grupo IV). En particular, se pueden utilizar cuatro tipos diferentes de aceites de referencia, en tres grupos: un aceite "estándar" del Grupo III (por ejemplo, una base natural); un aceite del Grupo III "no estándar" (por ejemplo, una base sintética GTL); un aceite del Grupo II; y un aceite del Grupo IV. En la presente descripción, el intervalo de TE se evalúa a aproximadamente la misma concentración en cada aceite de referencia diferente, por ejemplo, ~1% en peso de concentración de polímero. El intervalo de TE está representado por el valor absoluto de la mayor diferencia binaria de eficiencia de espesamiento (ΔTE) entre un polímero en dos aceites de referencia diferentes cualesquiera en la matriz.

El "simulador de arranque en frío (CCS)" es una medida de las características de arranque en frío de los lubricantes del cárter y se determina convencionalmente usando una técnica descrita en ASTM D5293-92.

El "escaneo Brookfield" se utiliza para medir la viscosidad aparente de los aceites de motor a bajas temperaturas. Una velocidad de corte de aproximadamente $0,2 \text{ s}^{-1}$ se produce con tensiones de corte por debajo de ~100 Pa. La viscosidad aparente se mide continuamente a medida que la muestra se enfría a una velocidad de aproximadamente 1°C/h en el intervalo de aproximadamente -5°C a aproximadamente -40°C , o a la temperatura en el que la viscosidad supera los 40.000 mPa·s (cPs). El procedimiento de prueba se define en ASTM D5133-01. Las mediciones resultantes del método de prueba se informan como viscosidad en mPa·s o cP equivalentes, la velocidad máxima de aumento de la viscosidad (índice de gelificación) y la temperatura a la que se produce el índice de gelificación.

El "Mini Viscosímetro Rotatorio (MRV)-TP-1" mide el límite elástico y la viscosidad de los aceites de motor después de enfriarlos a velocidades controladas durante un período de aproximadamente 45 horas hasta una temperatura de prueba final entre aproximadamente -15°C y aproximadamente -40°C . El ciclo de temperatura se define en Documento SAE n.º 850443, de K. O. Henderson *et al.* El límite elástico (YS) se mide primero a la temperatura de prueba y luego se mide la viscosidad aparente con un esfuerzo cortante de ~525 Pa durante una velocidad de corte de aproximadamente $0,4 \text{ s}^{-1}$ a aproximadamente 15 s^{-1} . La viscosidad aparente se expresa en mPa·s o el equivalente en cP.

El "punto de fluidez" mide la capacidad de una composición o componente de aceite para fluir a medida que se reduce la temperatura. El rendimiento se informa en $^\circ\text{C}$ y se mide utilizando el procedimiento de prueba descrito en ASTM D97-02. Después del calentamiento preliminar, la muestra se enfría a una velocidad específica y se examina a intervalos de $\sim 3^\circ\text{C}$ para determinar las características de flujo. La temperatura más baja a la que se observa el movimiento de la muestra se denomina punto de fluidez. Cada uno de MRV-TP-1, CCS y punto de fluidez suele ser indicativo de las propiedades viscométricas a baja temperatura de las composiciones de aceite.

Una prueba de "vertido en vaso de precipitados" mide el flujo total de una composición a una temperatura determinada en un vaso de precipitados de ~600 ml orientado en un ángulo de $\sim 96^\circ$, con respecto a la superficie horizontal de una mesa. La prueba de vertido en vaso de precipitados se puede realizar para muestras mantenidas a una temperatura determinada durante solo ~24 horas (semana 0) o durante períodos de tiempo prolongados, como hasta 12 semanas o más. Los valores de vertido del vaso de precipitados son una fracción, expresada como porcentaje, de la muestra que sale del vaso de precipitados en aproximadamente 2 minutos (= [muestra más peso del vaso de precipitados antes de la prueba] - [muestra más peso del vaso de precipitados inmediatamente después de la prueba]). En este documento, las pruebas de vertido en vaso de precipitados se informan para muestras de la semana 0 mantenidas a $\sim 80^\circ\text{C}$ ($\pm 1^\circ\text{C}$), limpiándose cualquier porción de una muestra presente en las paredes exteriores del vaso de precipitados en su posición vertical después de la prueba (asentada en plano sobre el superficie horizontal de la mesa) con un paño seco, por seguridad.

Otra medida de la fluidez de una composición implica $\tan \delta$, que es una razón entre el módulo de pérdida (G'') de una composición y el módulo de almacenamiento (G'). Aunque $\tan \delta$ puede encapsular teóricamente una razón de módulos de tracción (E''/E'), en la presente memoria se entiende como una razón de módulos de corte (G''/G'), que es más indicativa del estado viscoso y fluido en el que existen las muestras copoliméricas tribloque. Los valores de $\tan \delta$ expresados en la presente memoria se midieron con un reómetro ARES™ G2 que utiliza placas paralelas de ~25 mm con una separación de ~0,5 mm o ~1 mm, incluido su paquete de software nativo (TRIOS™), disponible comercialmente en TA Instruments de New Castle, DE. Las muestras se ciclaron dos veces desde $\sim 25^\circ\text{C}$ a $\sim 200^\circ\text{C}$ y nuevamente a una velocidad de rampa de $\sim 5,0^\circ\text{C/min}$, y los datos de $\tan \delta$ reflejaron las mediciones tomadas a una temperatura de $\sim 25^\circ\text{C}$ al comienzo de la primera rampa. (Se verificó que los valores al comienzo de la segunda rampa estuvieran dentro del error de medición) a una frecuencia angular de $\sim 10 \text{ rad/s}$ y una tensión de oscilación máxima de ~10%.

La "cristalinidad" en copolímeros de etileno-alfa-olefina se puede medir usando técnicas de rayos X conocidas en la técnica, así como mediante el uso de una prueba de calorimetría diferencial de barrido (DSC). La DSC se puede utilizar para medir la cristalinidad de la siguiente manera: una muestra de polímero se recuece a temperatura ambiente (por ejemplo, ~ 20 - 25°C) durante al menos 24 horas antes de la medición. A continuación, la muestra se enfría primero hasta aproximadamente -100°C desde la temperatura ambiente y luego se calienta hasta aproximadamente 150°C a 10°C/min . La cristalinidad se calcula de la siguiente manera:

$$\% \text{ Cristalinidad} = (\Sigma \Delta H) * x_{\text{metileno}} * 14 \div 4110 * 100\%$$

donde $\Sigma \Delta H$ (J/g) es la suma del calor absorbido por el polímero por encima de su temperatura de transición vítrea, x_{metileno} es la fracción molar de etileno en el polímero calculada, por ejemplo, a partir de datos de RMN de protones, 14 (g/mol) es la masa molar aproximada de una unidad de metileno y 4110 (J/mol) es el calor de fusión aproximado de un cristal unitario de polietileno en equilibrio.

La "temperatura de colapso de la bobina (CCT)" se puede medir trazando la viscosidad relativa frente a la temperatura, donde la "viscosidad relativa" es la razón entre la viscosidad cinemática de un polímero de ~1% en masa en disolvente a ~100°C y la viscosidad cinemática del disolvente a ~100°C (KV100). La CCT es la temperatura a la que la viscosidad relativa es más alta.

El "índice de viscosidad" puede medir la susceptibilidad de una composición lubricante (o base) a los cambios de temperatura. El índice de viscosidad se puede calcular utilizando la siguiente fórmula:

$$VI = 100 \frac{L - U}{L - H}$$

donde U es la viscosidad cinemática de la composición a ~40°C (~104°F; KV40), y L y H son valores basados en la viscosidad cinemática de la composición a ~100°C (~212°F; KV100). L y H son los valores KV40 para aceites de VI ~0 y -100 respectivamente, que tienen el mismo KV100 que el aceite cuyo VI se va a determinar. Los valores L y H se pueden encontrar, por ejemplo, en ASTM D2270.

Ejemplos 1-6

Los Ejemplos 1-4 describen copolímeros tribloque lineales del tipo D'-PA-D", según la presente descripción. En estos Ejemplos, el bloque de dieno de mayor peso molecular es D', y el bloque de dieno de menor peso molecular es D". El bloque de poliareno en estos ejemplos es un bloque de poliestireno. Los Ejemplos 1A, 2A, 3 y 4 incluyen los copolímeros tribloque lineales en forma concentrada con concentraciones de "ingrediente activo" (AI) de aproximadamente 6% en masa, aproximadamente 7,5% en masa, aproximadamente 12% en masa y aproximadamente 6% en masa, respectivamente, como sustancialmente disuelto o suspendido en un aceite diluyente del Grupo III "estándar" que tiene un KV100 de aproximadamente 4 cSt (Yubase 4). Los Ejemplos 1B y 2B incluyen los mismos copolímeros tribloque lineales en forma concentrada con concentraciones de AI de aproximadamente 6% en masa cada uno, sustancialmente disueltos o suspendidos en un aceite diluyente del Grupo III "no estándar" (fabricado sintéticamente usando un proceso de conversión de gas a líquido) que tiene un KV100 de aproximadamente 4 cSt (GTL 4). El KV100 de cada muestra de concentrado, así como los pesos moleculares de los segmentos de copolímero de bloques de los copolímeros tribloque lineales, el diluyente de base y la concentración del ingrediente activo, se detallan en la Tabla 1 a continuación. También se muestran en la Tabla 1 a continuación los Ejemplos 5 y 6 Comparativos, que muestran copolímeros dibloque lineales del tipo D'-PA, en los que el bloque dieno, D', tiene un peso molecular de aproximadamente 65 kiloDaltons y aproximadamente 55 kiloDaltons, respectivamente, y en el que el bloque de poliareno (poliestireno), PA, tiene un peso molecular de aproximadamente 35 kiloDaltons y aproximadamente 23 kiloDaltons, respectivamente. El diluyente de material base es el material base "estándar" del Grupo III (Yubase 4) para el Ejemplo 5 Comparativo y el material base "no estándar" del Grupo III (GTL 4) para el Ejemplo 6 Comparativo. Como se puede ver en la Tabla 1, a continuación, a concentraciones de ingrediente activo incluso tan bajas como aproximadamente el 5% en masa, cada copolímero dibloque gelificaba en su aceite diluyente, en lugar de tener un KV100 medible.

Tabla 1.

Muestra	D' [kDa]	PA [kDa]	D'' [kDa]	Diluyente	AI [% en peso]	KV100 [cSt]
1A	70	35	67	Yubase 4	6	1340
1B	70	35	67	GTL 4	6	1200
2A	64	33	8,6	Yubase 4	7,5	1230
2B	64	33	8,6	GTL 4	6	603
3	36	21	15	Yubase 4	12	1240
4	91	32	8,2	Yubase 4	6	1590
5 (comp.)	65	35	--	Yubase 4	5	Gel
6 (comp.)	55	23	--	GTL 4	5	Gel

La muestra 3 es según la invención.

Ejemplos 7-28

Los Ejemplos 7-26 describen copolímeros tribloque lineales del tipo D'-PA-D'', según la presente descripción. En estos Ejemplos, el bloque de dieno de mayor peso molecular es D', y el bloque de dieno de menor peso molecular es D''. El bloque de poliareno en estos ejemplos es un bloque de poliestireno. En estos Ejemplos, las concentraciones de "ingrediente activo" (AI) de los copolímeros tribloque lineales en forma concentrada pueden variar de aproximadamente 6% en masa a aproximadamente 8% en masa a aproximadamente 10% en masa a aproximadamente 12% en masa a aproximadamente 14% en masa, como sustancialmente disuelto o suspendido en uno o más de los siguientes aceites diluyentes: un material base del Grupo II que tiene un KV100 de aproximadamente 4 cSt (Star 4); un material base "estándar" del Grupo III que tiene un KV100 de aproximadamente 4 cSt (Yubase 4); un material base del Grupo III "no estándar" (fabricado sintéticamente usando un proceso de conversión de gas a líquido) que tiene un KV100 de aproximadamente 4 cSt (GTL 4); y un material base del Grupo IV (polialfaolefina) que tiene un KV100 de aproximadamente 4 cSt (PAO 4). El KV100 de cada muestra de concentrado, así como los pesos moleculares de los segmentos de copolímero de bloques de los copolímeros tribloque lineales, el diluyente de base y la concentración del ingrediente activo, se detallan en la Tabla 2 a continuación. Cuando un copolímero tribloque lineal exhibió gelificación durante el proceso de disolución o suspensión en su aceite diluyente, el KV100 en la Tabla 2 indica "Gel". También se muestran en la Tabla 2 a continuación los Ejemplos Comparativos 27 y 28, que muestran formas concentradas de copolímeros dibloque lineales del tipo D'-PA, en los que el bloque dieno, D', tiene un peso molecular de aproximadamente 57 kiloDaltons y aproximadamente 72 kiloDaltons, respectivamente, y en el que el bloque de poliareno (poliestireno), PA, tiene un peso molecular de aproximadamente 21 kiloDaltons y aproximadamente 28 kiloDaltons, respectivamente. Como se puede observar en la Tabla 2 a continuación, a concentraciones de ingrediente activo incluso tan bajas como aproximadamente 6% en masa, cada copolímero dibloque gelificó en su aceite diluyente, en lugar de tener un KV100 medible.

En general, aunque no para todas las aplicaciones, se consideran deseables valores de KV100 más bajos a concentraciones de AI relativamente más altas. Adicional o alternativamente, la capacidad de una muestra de concentrado de copolímero tribloque lineal (Ejemplo) de tener un KV100 de aproximadamente 3000 cSt o menos o aproximadamente 2000 cSt o menos (y opcionalmente también de al menos 100 cSt), a una concentración de AI tan alta como posible, se considera deseable. Además, de forma adicional o alternativa, puede considerarse deseable un concentrado de copolímero tribloque lineal que presente un valor de vertido en el vaso de precipitados (semana 0) de al menos 87% (o de al menos 90%, y opcionalmente también hasta 99%). Aún más, adicional o alternativamente, puede considerarse deseable un concentrado de copolímero tribloque lineal que exhiba un valor tan δ (medido a ~25°C) de al menos 1,8 (y opcionalmente también de hasta 30).

Tabla 2.

Muestra	D' [kDa]	PA [kDa]	D'' [kDa]	Diluyente	AI [% en peso]	KV100 [cSt]	Vertido en vaso de precipitados	Tan δ [a 25°C]
7A	64	33	8,6	Yubase 4	6	599	96%	5,1
7B	64	33	8,6	GTL 4	6	722	93%	3,8
7C	64	33	8,6	PAO 4	6	Gel	87%	0,2
7D	64	33	8,6	Star 4	6	650	95%	4,8
8A	61	28	8,9	Yubase 4	6	650	97%	4,3
8B	61	28	8,9	GTL 4	6	663	96%	4,9
8C	61	28	8,9	PAO 4	6	507	97%	4,5
8D	61	28	8,9	Star 4	6	709	95%	4,3
8E	61	28	8,9	Yubase 4	8	1960	--	--
8F	61	28	8,9	GTL 4	8	1330	--	--
8G	61	28	8,9	PAO 4	8	1330	--	--
8H	61	28	8,9	Star 4	8	1880	--	--
9A	59	30	57	Yubase 4	6	1410	95%	2,8
9B	59	30	57	GTL 4	6	1230	95%	2,7
9C	59	30	57	PAO 4	6	1070	96%	3,1
9D	59	30	57	Star 4	6	1440	88%	2,2

ES 2 970 054 T3

10A	36	21	15	Yubase 4	10	509	--	--
10B	36	21	15	GTL 4	10	528	--	--
10C	36	21	15	Yubase 4	12	1140	--	--
10D	36	21	15	GTL 4	12	1140	--	--
11A	56	21	1,9	Yubase 4	6	420	96%	4,6
11B	56	21	1,9	GTL 4	6	504	96%	5,5
11C	56	21	1,9	PAO 4	6	474	96%	5,4
11D	56	21	1,9	Star 4	6	253	96%	4,1
11E	56	21	1,9	Yubase 4	8	1450	--	--
11F	56	21	1,9	GTL 4	8	1770	--	--
11G	56	21	1,9	PAO 4	8	1640	--	--
11H	56	21	1,9	Star 4	8	768	--	--
11J	56	21	1,9	Yubase 4	10	4510	--	--
11K	56	21	1,9	PAO4	10	4060	--	--
11L	56	21	1,9	Star 4	10	2160	--	--
12A	66	25	5,2	Yubase 4	6	678	95%	4,9
12B	66	25	5,2	GTL 4	6	593	95%	6,4
12C	66	25	5,2	PAO 4	6	573	95%	6,1
12D	66	25	5,2	Star 4	6	447	95%	4,5
12E	66	25	5,2	Yubase 4	8	2590	--	--
12F	66	25	5,2	GTL 4	8	2220	--	--
12G	66	25	5,2	PAO 4	8	1730	--	--
12H	66	25	5,2	Star 4	8	1370	--	--
12J	66	25	5,2	Yubase 4	10	5890	--	--
12K	66	25	5,2	PAO 4	10	6020	--	--
12L	66	25	5,2	Star 4	10	4120	--	--
13A	57	22	7,5	Yubase 4	6	329	96%	10,4
13B	57	22	7,5	GTL 4	6	336	97%	11,0
13C	57	22	7,5	PAO 4	6	322	97%	12,1
13D	57	22	7,5	Star 4	6	227	97%	8,2
13E	57	22	7,5	Yubase 4	8	1020	--	--
13F	57	22	7,5	GTL 4	8	981	--	--
13G	57	22	7,5	PAO 4	8	927	--	--
13H	57	22	7,5	Star 4	8	640	--	--
13J	57	22	7,5	Yubase 4	10	2180	--	--
13K	57	22	7,5	GTL 4	10	2930	--	--
13L	57	22	7,5	PAO 4	10	2840	--	--
13M	57	22	7,5	Star 4	10	1590	--	--
14A	78	26	8,9	Yubase 4	6	676	95%	4,0
14B	78	26	8,9	GTL 4	6	685	95%	4,7

ES 2 970 054 T3

14C	78	26	8,9	PAO 4	6	656	95%	4,6
14D	78	26	8,9	Star 4	6	447	95%	3,6
14E	78	26	8,9	Yubase 4	8	2110	90%	2,2
14F	78	26	8,9	GTL 4	8	1950	91%	2,3
14G	78	26	8,9	PAO 4	8	1930	89%	2,3
14H	78	26	8,9	Star 4	8	1380	88%	2,1
14J	78	26	8,9	Yubase 4	10	5010	--	--
14K	78	26	8,9	GTL 4	10	5250	--	--
14L	78	26	8,9	PAO 4	10	6130	--	--
14M	78	26	8,9	Star 4	10	4080	--	--
15A	75	23	6,3	Yubase 4	6	708	94%	3,5
15B	75	23	6,3	GTL 4	6	747	94%	4,0
15C	75	23	6,3	PAO 4	6	727	94%	4,0
15D	75	23	6,3	Star 4	6	508	94%	3,2
15E	75	23	6,3	Yubase 4	8	2440	90%	2,0
15F	75	23	6,3	GTL 4	8	2300	90%	2,1
15G	75	23	6,3	PAO 4	8	2240	91%	2,1
15H	75	23	6,3	Star 4	8	1570	89%	1,9
15J	75	23	6,3	Yubase 4	10	6290	81%	1,5
15K	75	23	6,3	GTL 4	10	5730	85%	1,5
15L	75	23	6,3	PAO 4	10	5760	86%	1,5
15M	75	23	6,3	Star 4	10	4200	85%	1,5
16A	59	27	8,0	Yubase 4	6	438	96%	6,5
16B	59	27	8,0	GTL 4	6	390	96%	8,1
16C	59	27	8,0	PAO 4	6	382	96%	7,9
16D	59	27	8,0	Star 4	6	382	96%	6,5
16E	59	27	8,0	Yubase 4	8	1220	93%	3,6
16F	59	27	8,0	GTL 4	8	1110	94%	3,9
16G	59	27	8,0	PAO 4	8	1130	96%	3,9
16H	59	27	8,0	Star 4	8	1150	92%	3,2
16J	59	27	8,0	Yubase 4	10	2730	88%	2,1
16K	59	27	8,0	GTL 4	10	2650	91%	2,2
16L	59	27	8,0	PAO 4	10	2730	91%	2,1
16M	59	27	8,0	Star 4	10	2690	87%	2,0
16N	59	27	8,0	Yubase 4	12	5740	85%	1,6
16P	59	27	8,0	Star 4	12	5500	85%	1,5
17A	41	22	5,4	Yubase 4	6	156	97%	--
17B	41	22	5,4	GTL 4	6	151	98%	--
17C	41	22	5,4	PAO 4	6	142	98%	--
17D	41	22	5,4	Star 4	6	118	99%	--

ES 2 970 054 T3

17E	41	22	5,4	Yubase 4	8	459	95%	6,6
17F	41	22	5,4	GTL 4	8	450	96%	15,1
17G	41	22	5,4	PAO 4	8	431	93%	8,9
17H	41	22	5,4	Star 4	8	306	96%	7,7
17J	41	22	5,4	Yubase 4	10	1120	93%	4,5
17K	41	22	5,4	GTL 4	10	1020	94%	5,5
17L	41	22	5,4	PAO 4	10	989	93%	5,2
17M	41	22	5,4	Star 4	10	719	93%	4,2
17N	41	22	5,4	Yubase 4	12	2180	--	3,1
17P	41	22	5,4	GTL 4	12	2190	90%	3,2
17Q	41	22	5,4	PAO 4	12	2200	90%	3,3
17R	41	22	5,4	Star 4	12	1550	90%	2,8
17S	41	22	5,4	Yubase 4	14	4330	--	2,1
17T	41	22	5,4	GTL 4	14	4480	87%	2,0
17U	41	22	5,4	PAO 4	14	4410	87%	2,1
17V	41	22	5,4	Star 4	14	3340	86%	1,9
18A	91	32	8,2	Yubase 4	6	1670	95%	1,9
18B	91	32	8,2	GTL 4	6	2670	93%	1,3
18C	91	32	8,2	PAO 4	6	2940	91%	1,2
18D	91	32	8,2	Star 4	6	1760	91%	1,9
18E	91	32	8,2	Yubase 4	8	7390	--	--
18F	91	32	8,2	GTL 4	8	6000	--	--
18G	91	32	8,2	PAO 4	8	Gel	--	--
18H	91	32	8,2	Star 4	8	6370	--	--
19A	67	33	4,9	Yubase 4	6	761	96%	3,7
19B	67	33	4,9	GTL 4	6	Gel	84%	1,2
19C	67	33	4,9	PAO 4	6	727	93%	3,8
19D	67	33	4,9	Star 4	6	854	95%	3,2
20A	67	40	8,9	Yubase 4	6	773	96%	3,2
20B	67	40	8,9	GTL 4	6	Gel	83%	0,2
20C	67	40	8,9	PAO 4	6	Gel	79%	0,3
20D	67	40	8,9	Star 4	6	693	95%	3,9
21A	59	40	7,5	Yubase 4	6	Gel	88%	0,3
21B	59	40	7,5	GTL 4	6	Gel	86%	0,3
21C	59	40	7,5	PAO 4	6	Gel	86%	0,4
21D	59	40	7,5	Star 4	6	Gel	96%	5,7
22A	77	38	8,0	Yubase 4	6	Gel	93%	1,5
22B	77	38	8,0	GTL 4	6	Gel	74%	0,3
22C	77	38	8,0	PAO 4	6	Gel	69%	0,3
22D	77	38	8,0	Star 4	6	1240	94%	2,3

23A	67	35	4,5	Yubase 4	6	699	96%	4,1
23B	67	35	4,5	GTL 4	6	Gel	85%	2,4
23C	67	35	4,5	PAO 4	6	Gel	85%	1,9
23D	67	35	4,5	Star 4	6	846	95%	3,6
24A	58	32	2,2	Yubase 4	6	1090	95%	2,4
24B	58	32	2,2	GTL 4	6	Gel	79%	0,9
24C	58	32	2,2	PAO 4	6	Gel	86%	1,4
24D	58	32	2,2	Star 4	6	1280	88%	2,5
25A	77	32	2,4	Yubase 4	6	1220	93%	2,2
25B	77	32	2,4	GTL 4	6	1160	94%	2,3
25C	77	32	2,4	PAO 4	6	Gel	92%	1,7
25D	77	32	2,4	Star 4	6	1110	92%	2,1
26A	83	26	2,5	Yubase 4	6	1850	91%	1,7
26B	83	26	2,5	GTL 4	6	1500	94%	1,9
26C	83	26	2,5	PAO 4	6	1540	91%	1,9
26D	83	26	2,5	Star 4	6	1790	90%	1,6
26E	83	26	2,5	Yubase 4	8	6840	80%	1,1
26F	83	26	2,5	GTL 4	8	Gel	82%	0,9
26G	83	26	2,5	PAO 4	8	Gel	81%	0,8
26H	83	26	2,5	Star 4	8	6660	81%	1,1
27A*	57	21	--	Yubase 4	6	Gel	78%	1,8
27B*	57	21	--	GTL 4	6	Gel	79%	1,8
27C*	57	21	--	PAO 4	6	Gel	80%	1,9
27D*	57	21	--	Star 4	6	Gel	75%	1,6
28A*	72	28	--	Yubase 4	6	Gel	61%	0,3
28B*	72	28	--	GTL 4	6	Gel	66%	0,3
28C*	72	28	--	PAO 4	6	Gel	65%	0,3
28D*	72	28	--	Star 4	6	Gel	72%	0,3

* - Muestras comparativas (copolímeros dibloque)

Las muestras 10A-D, 11L, 13J-M, 16J-M, 17J-R son según la invención

La Tabla 3 a continuación muestra las eficiencias de espesamiento (TE) en los cuatro aceites diluyentes enumerados y el intervalo de eficiencia de espesamiento entre los cuatro aceites diluyentes enumerados (intervalo de TE; la eficiencia de espesamiento máxima de los cuatro aceites diluyentes menos la eficiencia de espesamiento mínima de los cuatro aceites diluyentes) para cada uno de los copolímeros tribloque lineales de los Ejemplos 2-4 y 7-26. También se muestran en la Tabla 3 a continuación los índices de viscosidad (VI) de cada copolímero de bloque lineal en el material base "estándar" del Grupo III (Yubase 4) y en el material base del Grupo II (Star 4).

En general, aunque no para todas las aplicaciones, se pueden considerar deseables eficiencias de espesamiento individuales intermedias o superiores, intervalos de TE más bajos e índices de viscosidad altos o muy altos. En particular, pueden considerarse deseables copolímeros tribloque lineales que tienen un intervalo de TE de como máximo 0,5 o como máximo 0,4 y/o una eficacia de espesamiento promedio en aceite diluyente del Grupo III de al menos 1,7 o al menos 1,8.

Tabla 3.

Muestra	TE en Yubase 4	TE en GTL 4	TE en PAO 4	TE en Star 4	Intervalo TE [máx-mín]	VI en Yubase 4	VI en Star 4
2	2,2	1,9	1,9	2,4	0,5	184	164
3	1,2	1,0	1,1	1,2	0,2	166	134
4	3,3	3,0	2,8	3,5	0,7	193	165
7	2,2	1,9	1,9	2,4	0,5	184	164
8	2,1	1,9	1,9	2,3	0,4	183	161
9	2,4	2,2	2,1	2,6	0,5	185	163
10	1,2	1,0	1,1	1,2	0,2	166	134
11	1,9	1,8	1,8	1,6	0,3	155	99
12	2,3	2,0	2,0	2,2	0,4	178	134
13	2,0	1,8	1,8	1,7	0,3	172	113
14	2,5	2,3	2,3	2,3	0,2	172	122
15	2,5	2,4	2,3	2,2	0,3	168	109
16	2,1	1,9	1,8	2,2	0,4	179	148
17	1,5	1,3	1,3	1,4	0,2	170	135
18	3,3	3,0	2,8	3,5	0,7	193	165
19	2,2	1,9	1,8	2,4	0,6	184	163
20	2,1	1,7	1,6	2,3	0,7	184	166
21	1,7	1,3	1,3	2,0	0,7	180	164
22	2,2	1,8	1,8	2,6	0,8	187	172
23	2,0	1,5	1,6	2,4	0,8	174	168
24	1,6	1,2	1,2	1,9	0,8	176	165
25	2,3	1,8	1,9	2,4	0,6	182	160
26	2,6	2,2	2,3	2,8	0,6	184	157

REIVINDICACIONES

1. Un concentrado de modificador de la viscosidad (VM) que comprende:
de 60 partes a 90 partes de un aceite diluyente; y
de 10 partes a 40 partes de un copolímero tribloque lineal caracterizado por la formula:
5 $D'-PA-D''$;
en donde D' representa un bloque derivado de dieno, PA representa un bloque derivado de monoalquénil areno y que tiene un peso molecular promedio en número de 20.000 Dalton a 36.000 Dalton, D'' representa un bloque derivado de dieno, y el copolímero tribloque lineal está presente en una cantidad eficaz para modificar una viscosidad cinemática lubricante a aproximadamente 100°C (KV100) del concentrado,
10 en donde el concentrado comprende al menos 50% en peso del aceite diluyente y la cantidad eficaz del copolímero tribloque lineal es tal que el concentrado comprende al menos 9,5% en peso del copolímero tribloque lineal, y
en donde un KV100 del aceite diluyente es de 2 cSt a 40 cSt y el KV100 del concentrado es aproximadamente 3000 cSt o menos.
15 2. Un concentrado según la reivindicación 1, en donde los dienos D' y D'' comprenden cada uno individualmente butadieno, isopreno y mezclas de los mismos, pero no son idénticos entre sí, y en donde los bloques D' y D'' están sustancialmente hidrogenados después de la polimerización.
3. Un concentrado según cualquier reivindicación anterior, en donde D' tiene un peso molecular promedio en número de 62.000 a 150.000 Dalton, y D'' tiene un peso molecular promedio en número de 5.000 a 80.000 Dalton.
20 4. Un concentrado según cualquier reivindicación anterior, en donde:
(i) D' tiene un peso molecular promedio en número de 63.000 Dalton a 95.000 Dalton.
5. Un concentrado según cualquier reivindicación anterior, en donde la razón entre el peso molecular promedio en número de PA y una suma de los pesos moleculares promedio en número de D' + D'' es de 0,25 a 0,50.
6. Un concentrado según cualquier reivindicación anterior, en donde una razón entre el peso molecular promedio en número de D' y el peso molecular promedio en número de D'' es de 1,01:1 a 1,25:1 o de 6,00:1 a 20,0:1.
25 7. Un concentrado según cualquier reivindicación anterior, en donde el aceite diluyente comprende un material base del Grupo II, Grupo III y/o Grupo IV.
8. Un concentrado según cualquier reivindicación anterior, en donde el KV100 del concentrado es 2000 cSt o menos, por ejemplo, de 100 cSt a 1600 cSt.
30 9. Un concentrado según cualquier reivindicación anterior, que comprende además uno o más de un dispersante sin cenizas, un detergente, un agente antidesgaste, un antioxidante, un inhibidor de la corrosión, un modificador de la fricción, un antiespumante, un agente de control del hinchamiento del sello o un combinación de los mismos.