

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 949**

51 Int. Cl.:  
**C10M 167/00** (2006.01)  
**C10N 30/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06122139 .6**  
96 Fecha de presentación: **11.10.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1783198**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.05.2007**

54 Título: **Copolímeros de dibloques lineales como aditivos anti-desgaste para lubricantes de cárter de motores de combustión interna**

30 Prioridad:  
**03.11.2005 EP 05270076**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**21.05.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**21.05.2012**

73 Titular/es:  
**INFINEUM INTERNATIONAL LIMITED  
P.O. BOX 1, MILTON HILL  
ABINGDON, OXFORDSHIRE OX13 6BB, GB**

72 Inventor/es:  
**Scott, Robin Howard**

74 Agente/Representante:  
**de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 380 949 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Copolímeros de dibloques lineales como aditivos anti-desgaste para lubricantes de cárter de motores de combustión interna.

5 Esta invención se refiere a composiciones de aceites lubricantes (o lubricantes) de cárter para motores de combustión interna, más especialmente a composiciones adecuadas para uso en motores de pistón, especialmente para lubricación de motores de pistón de gasolina (de encendido por chispa) y diesel (de encendido por compresión); y al uso de aditivos en dichas composiciones para reducir el desgaste.

10 Un lubricante de cárter es un aceite usado para lubricación general en un motor de combustión interna en donde un colector de aceite está situado generalmente debajo del cigüeñal del motor y al cual retorna el aceite circulante. Es muy conocida la inclusión de aditivos en lubricantes de cárter para varios fines.

Para mejorar la durabilidad de los catalizadores de tratamiento de los gases de escape ha habido la necesidad y/o el requisito de reducir el nivel de fósforo en los lubricantes de cárter. Sin embargo, las reducciones en la cantidad de aditivos de lubricantes que contienen fósforo pueden causar un mayor desgaste en el motor.

15 También es conocido proporcionar detergentes metálicos a base de salicilatos como aditivos en lubricantes de cárter.

Desde hace muchos años se han usado ampliamente mejoradores del índice de viscosidad. Por ejemplo, la patente de EE.UU. n° 3.772.196 describía una composición de aceite lubricante de un nivel de fósforo normal que comprendía un copolímero dibloque en combinación con un depresor específico del punto de congelación (también llamado punto de vertido) en un material base de lubricante que tenía un índice de viscosidad de al menos 85. La patente de EE.UU. n° 3.763.044 se refiere a copolímeros dibloque específicos para uso como mejoradores del índice de viscosidad para aceites minerales, que son particularmente eficaces a temperaturas elevadas. La patente de EE.UU. n° 6.083.888 describe un mejorador del índice de viscosidad dispersante que comprende un copolímero dibloque lineal o un copolímero radial o en forma de estrella que facilita el uso de niveles significativamente inferiores de dispersantes exentos de cenizas en una composición de aceite lubricante. La patente europea n° 1433800 describe un copolímero dibloque como dispersante en una composición de aceite lubricante.

20 La solicitud de patente europea EP-A-1338643 (en lo sucesivo abreviadamente documento 643) describe lubricantes de cárter que contienen salicilato de calcio o magnesio sobre-alcalinizados y que tienen menos de 50 ppm de fósforo. El documento 643 describe ensayos en un ejemplo de dicho lubricante, que contiene salicilato de calcio y que no tiene fósforo, para medir el desgaste medio de las levas, y se informa que está dentro de los límites de ensayo para el motor ILSAC GF-3.

35 Un problema en relación con los lubricantes del documento 643 es que las formulaciones descritas pueden exhibir un defectuoso desgaste de levas y taqués. El desgaste de levas + taqués es uno de los parámetros del ensayo *Sequence III*G, que es un ensayo de nivel SM en la categoría API o nivel GF-4 en la categoría ILSAC llevado a cabo en condiciones de alta temperatura y que simula el servicio a alta velocidad durante condiciones de temperatura ambiente relativamente altas.

La presente invención, sorprendentemente, y como se ha puesto de manifiesto por los datos presentados en esta memoria, supera el problema empleando formulaciones que contienen mejoradores específicos del índice de viscosidad.

40 En un primer aspecto, la invención proporciona una composición de aceite lubricante de cárter para motores de combustión interna como la definida en la reivindicación 1.

En un segundo aspecto, la invención proporciona un método de lubricar un motor de combustión interna de encendido por chispa o de encendido por compresión, comprendiendo dicho método suministrar al motor una composición de aceite lubricante de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

45 En un tercer aspecto, la invención proporciona el uso de un mejorador del índice de viscosidad como se ha definido en el primer aspecto de la invención, para mejorar el desgaste de levas y taqués en la lubricación del cárter de un motor de combustión interna por una composición de aceite lubricante que tiene una concentración de fósforo, expresada como átomos de fósforo, no mayor que 0,08 % en masa basada en la masa de la composición de aceite lubricante.

50 Una composición de aceite lubricante de acuerdo con la presente invención puede tener un contenido de fósforo al menos mayor que 0,005, preferiblemente al menos 0,01, y no mayor que 0,08 % en masa, basado en la masa de la composición de aceite.

Una composición de aceite lubricante de acuerdo con la presente invención puede tener un índice de basicidad total (abreviadamente TBN por la expresión inglesa *total base number*) entre 2 y 9, preferiblemente entre 4 y 8.

Preferiblemente, la composición de aceite lubricante de la invención es una composición de aceite de baja viscosidad, tal como una composición de aceite multigrado que satisface las características SAE OW-X o SAE 5W -X, en donde X representa, por ejemplo, uno cualquiera de 20, 30 y 40.

5 En la presente memoria, las siguientes palabras y expresiones, siempre y cuando se usen, tendrán los significados descritos a continuación:

"ingrediente activo " o "(i.a.)" se refiere al material aditivo que no es ni diluyente ni disolvente;

10 "que comprende" o cualquier palabra equivalente especifica la presencia de características, etapas o números enteros o componentes establecidos, pero no impide la presencia o adición de una o más de otras características, etapas, números enteros, componentes o sus grupos; las expresiones "consiste en" o "consiste esencialmente en" o sus equivalentes pueden estar comprendidas dentro "comprende" o sus equivalente, en donde "consiste esencialmente en" permite la inclusión de sustancias que materialmente no afectan a las características de la composición a la cual se aplica;

"cantidad principal" significa más de 50 % en masa de una composición;

"cantidad secundaria" significa menos de 50 % en masa de una composición;

15 "TBN" significa índice de basicidad total tal como se mide por ASTM D2896.

Además en la presente memoria:

"contenido de fósforo " es tal como se mide por ASTM D5185;

"contenido de cenizas sulfatadas" es tal como se mide por ASTM D874;

"contenido de azufre" es tal como se mide por ASTM D2622;

20 "KV 100" significa viscosidad cinemática a 100°C tal como se mide por ASTM D445.

Se entenderá también que los diversos componentes usados, tanto los esenciales como los óptimos y usuales, pueden reaccionar en condiciones de formulación, almacenamiento o uso y que la invención proporciona también el producto obtenible u obtenido como resultado de dicha reacción.

25 Además, se entiende que cualquier cantidad, intervalo y límites de relaciones superiores e inferiores establecidos en la presente memoria pueden ser combinados independientemente.

Los aspectos de la invención que se refieren, cuando sea apropiado, a cada uno y a todos los aspectos de la invención, se describirán con más detalle como sigue:

#### **(A).- Aceite de viscosidad lubricante**

30 Este aceite, denominado a veces aceite base o material base (*base stock*), es el constituyente líquido primario de la composición con el cual se mezclan los aditivos y posiblemente otros aceites.

35 Un aceite base puede seleccionarse de aceites lubricantes naturales (vegetales, animales o minerales) y sintéticos y sus mezclas. Su viscosidad puede variar desde la de los aceites minerales destilados ligeros hasta la de los aceites lubricantes pesados, tales como aceite para motores de gas, aceite lubricante mineral, aceite para vehículos de motor y aceite para motores diesel de servicio pesado. Generalmente la viscosidad del aceite varía desde 2 a 30, especialmente 5 a 20,  $\text{mm}^2\text{s}^{-1}$  a 100°C.

Los aceites naturales incluyen aceites animales y vegetales (por ejemplo, aceite de ricino y aceite de manteca de cerdo), aceites de petróleo líquidos y aceites lubricantes minerales hidrorrefinados y tratados con disolventes, de los tipos parafínico, nafténico y parafínico-nafténico mixto. También son aceites base útiles los aceites de viscosidad lubricante derivados de carbón o pizarra.

40 Los aceites lubricantes sintéticos incluyen aceites hidrocarbonados, tales como olefinas polimerizadas e interpolimerizadas (por ejemplo, polibutilenos, polipropilenos, copolímeros de propileno-isobutileno, polibutilenos clorados, poli(1-hexenos), poli(1-octenos), poli(1-decenos)); alquilbencenos (por ejemplo, dodecibencenos, tetradecibencenos, dinonilbencenos, di(2-etilhexil)bencenos); polifenoles (por ejemplo, bifenilos, terfenilos, polifenoles alquilados); y difenil-éteres alquilados y sulfuros de difenilo alquilados y sus derivados, análogos y homólogos.

45 Otra clase adecuada de aceites lubricantes sintéticos comprende los ésteres de ácidos dicarboxílicos (por ejemplo, de ácido ftálico, ácido succínico, ácidos alquil-succínicos y ácidos alquenil-succínicos, ácido maleico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido sebáico, ácido fumárico, ácido adípico, dímero de ácido linoleico, ácido malónico, ácidos alquil-malónicos, ácidos alquenil-malónicos) con una variedad de alcoholes (por ejemplo, alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol dodecílico, alcohol 2-etilhexílico, etilenglicol, monoéter de dietilenglicol, propilenglicol). Ejemplos

específicos de estos 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 2-etilhexílico del dímero de ácido linoleico y el éster complejo formado haciendo reaccionar un mol de ácido sebácico con dos moles de tetraetilenglicol y dos moles de ácido 2-etilhexanoico.

- 5 Los ésteres útiles como aceites sintéticos incluyen también los preparados a partir de ácidos monocarboxílicos de C<sub>5</sub> a C<sub>12</sub> y polioles, y poliál-éteres, tales como neopentil-glicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol.

En las composiciones de la presente invención se pueden usar aceites no refinados, refinados y re-refinados. Los aceites no refinados son los obtenidos directamente de una fuente natural o sintética sin más tratamiento de purificación. Por ejemplo, un aceite de pizarra obtenido directamente de operaciones en retorta, un aceite de petróleo obtenido directamente por destilación o un aceite de éster obtenido directamente de un proceso de esterificación y usado sin más tratamiento sería un aceite no refinado. Los aceites refinados son similares a los aceites no refinados excepto que han sido tratados adicionalmente en una o más etapas de purificación para mejorar una o más propiedades. Los expertos en la técnica conocen muchos de dichos métodos de purificación, tales como destilación, extracción con disolventes, extracción con ácidos o bases, filtración y percolación. Los aceites re-refinados se obtienen por procesos similares a los usados para obtener aceites refinados aplicados a los aceites refinados que ya han sido usados. Dichos aceites re-refinados son conocidos también como aceites reciclados o reprocesados y frecuentemente se procesan adicionalmente por técnicas para la aprobación de un aditivo gastado y productos de descomposición de aceites.

20 Otros ejemplos de aceite base son los aceites base gas-a-líquido ("GTL"), es decir, el aceite base puede ser un aceite derivado de hidrocarburos sintetizados por el método de Fischer-Tropsch preparados a partir de gas de síntesis que contiene hidrógeno y monóxido de carbono usando un catalizador de Fischer-Tropsch. Estos hidrocarburos requieren típicamente un procesamiento adicional para ser útiles como un aceite base. Por ejemplo, pueden ser hidroisomerizados; hidrocraqueados e hidroisomerizados; desparafinados; o hidroisomerizados y desparafinados por métodos conocidos en la técnica.

El aceite base puede encuadrarse dentro de la categoría de los grupos I a V de acuerdo la definición EOLCS 1509 del Instituto Americano del Petróleo (API). Se prefiere el aceite base derivado de uno o más de grupos III, IV y V.

El aceite de viscosidad lubricante se proporciona en una cantidad principal, en combinación con cantidades secundarias de los aditivos (B) y (C) y, si es necesario, uno o más co-aditivos, tales los descritos más adelante, que constituyen la composición. Esta preparación puede ser conseguida añadiendo el aditivo directamente al aceite o añadiéndolo en forma de uno de sus concentrados para dispersar o disolver el aditivo. Los aditivos pueden ser añadidos al aceite por cualquier método conocido por los expertos en la técnica, ya sea antes, simultáneamente o subsiguientemente a la adición de otros aditivos.

Las expresiones "soluble en aceite" o "dispersable en aceite", o términos equivalentes, usadas en la presente memoria no indican necesariamente que los compuestos o aditivos sean solubles, capaces de ser disueltos, miscibles o sean capaces de ser puestos en suspensión en el aceite en todas las proporciones. Sin embargo, significa que son por ejemplo, solubles o dispersables establemente en el aceite en un grado suficiente para ejercer su efecto pretendido en el ambiente en el que se emplea el aceite. Además, la incorporación adicional de otros aditivos puede permitir también, si se desea, la incorporación de niveles superiores de un aditivo particular.

#### 40 **(B).- Sistema detergente metálico**

Los detergentes metálicos son aditivos que reducen la formación de depósitos en los pistones de los motores y que pueden tener propiedades neutralizantes de ácidos, y el término "detergente" se usa en la presente memoria para definir un material capaz de proporcionar cualquiera o ambas de dichas funciones a la composición de aceite lubricante. Dichos detergentes están basados en "jabones" metálicos, es decir, sales metálicas de compuestos orgánicos ácidos, algunas veces denominados tensioactivos, y que generalmente comprenden una cabeza polar con una larga cola hidrófoba.

Como se ha establecido, el sistema detergente metálico comprende una o más sales metálicas de ácidos carboxílicos aromáticos, constituyendo todas las cuales sales de ácidos carboxílicos aromáticos el sistema detergente metálico.

50 El resto aromático de los ácidos carboxílicos aromáticos puede contener heteroátomos, tales como nitrógeno y oxígeno, pero preferiblemente sólo contiene átomos de carbono e hidrógeno, por ejemplo seis o más átomos de carbono. El resto preferido es benceno.

El ácido carboxílico aromático puede contener uno o más restos aromáticos, tales como uno o más anillos de benceno, ya sea condensados o conectados mediante puentes de alquileo.

55 El resto carboxílico puede estar unido directa o indirectamente al resto aromático, preferiblemente directamente a un

átomo de carbono del resto aromático, tal como un átomo de carbono del anillo de benceno.

Más preferiblemente, el resto aromático también contiene un segundo grupo funcional, tal como un grupo hidroxilo, unido directa o indirectamente a un átomo de carbono del resto aromático.

5 Los ejemplos preferidos de ácidos carboxílicos aromáticos son ácidos salicílicos, tales como ácidos salicílicos sustituidos con hidrocarbilo. "Hidrocarbilo" significa grupos que contienen sustancialmente átomos de hidrógeno y carbono y están unidos al resto de la molécula directamente mediante átomos de carbono; dicho hidrocarbilo puede contener uno o más heteroátomos siempre que estos no perjudiquen la naturaleza esencialmente de hidrocarbilo del grupo.

10 Las sales pueden ser complejadas con otros tensioactivos, tales como fenatos, y pueden estar en forma de hidroxibenzoatos. Pueden estar presentes alquilfenoles. La patente de EE.UU. 5.808.145 y las solicitudes de patentes EP-A-0933417 y EP-A-0985726 describen ejemplos de dichos complejos.

El metal es preferiblemente un metal alcalino-térreo, tal como calcio y magnesio.

15 Cuando el ácido carboxílico aromático es ácido salicílico, convenientemente, cada salicilato está sustituido con alquilo, por ejemplo con grupos alquilo independientes que tienen de 8 a 30 átomos de carbono y que pueden ser lineales, ramificados o cíclicos. Como ejemplos de grupos alquilo se pueden mencionar los siguientes: octilo, nonilo, decilo, dodecilo, pentadecilo, octadecilo, icosilo, docosilo, tricosilo, hexacosilo, triacontilo, dimetilciclohexilo, etilciclohexilo, metilciclohexilmetilo y ciclohexiletilo.

20 De preferencia, sustancialmente todo el sistema detergente metálico es salicilato de calcio en el sentido de que contiene como máximo, cantidades secundarias o adventicias de detergentes metálicos distintos del salicilato de calcio.

Convenientemente, el salicilato de calcio, cuando se usa, proporciona de 50 a 4.000, preferiblemente de 100 a 3.000, ppm en masa de átomos de calcio, basadas en la masa de la composición de aceite lubricante.

25 El(los) aditivo(s) detergente(s) del sistema detergente puede(n) ser neutro(s) o sobre-alcalinizado(s), preferiblemente sobre-alcalinizado(s). Convenientemente, puede(n) tener un TBN en el intervalo de 15 o 60 a 600, preferiblemente de 100 a 450.

### **(C).- Mejoradores del índice de viscosidad**

30 Los mejoradores del índice de viscosidad, o mejoradores del VI (abreviatura del inglés *Viscosity Index*), útiles en la práctica de la presente invención son copolímeros dibloque lineales que comprenden al menos un bloque derivado de al menos 85 % en peso de un monómero hidrocarbonado vinil-aromático, y al menos un bloque derivado de al menos 85 % en peso de monómero diénico. Los monómeros hidrocarbonados vinil-aromáticos útiles incluyen los que contienen de 8 a 16 átomos de carbono, tales como estirenos sustituidos con arilo, estirenos sustituidos con alcoxi, vinil-naftaleno, vinil-naftaleno sustituidos con alquilo y similares. Los dienos o diolefinas, contienen dos dobles enlaces, situados usualmente en conjugación en una relación 1,3. Las olefinas que contienen más de dos dobles enlaces, a veces denominadas polienos, se consideran también dentro de la definición de "dieno", tal como se usa en la presente memoria. Los dienos útiles incluyen los que contienen de 4 a aproximadamente 12 átomos de carbono, preferiblemente de 8 a 16 átomos de carbono, tales como 1,3-butadieno, isopreno, piperileno, metilpentadieno, fenilbutadieno, 3,4-dimetil-1,3-hexadieno, 4,5-dietil-1,3-octadieno, siendo preferidos el 1,3-butadieno y el isopreno.

40 Los copolímeros de bloques lineales útiles en la práctica de la presente invención se pueden representar por la siguiente fórmula general:

A-B

en donde:

A es un bloque polímero derivado predominantemente de un monómero hidrocarbonado vinil-aromático; y

B es un bloque polímero derivado predominantemente de un monómero diénico conjugado.

45 También están incluidos en la definición de "copolímeros dibloque lineales" los copolímeros de bloques lineales cónicos (progresivamente de decrecientes) representados por la siguiente fórmula general:

A-A/B-B

en donde:

A es un bloque polímero derivado predominantemente de un monómero hidrocarbonado vinil-aromático;

B es un bloque polímero derivado predominantemente de un monómero diolefínico conjugado; y

A/B es un segmento cónico derivado tanto de un monómero hidrocarbonado vinil-aromático como de un monómero diolefínico conjugado.

5 Como se usa en la presente memoria en relación con composición de bloques polímera, "predominantemente" significa que el monómero o tipo de monómero especificado que es el componente principal en el bloque polímero está presente en una cantidad de al menos 85% en peso del bloque.

10 Los polímeros preparados con diolefinas contendrán insaturación etilénica, y dichos polímeros están preferiblemente hidrogenados. Cuando el polímero está hidrogenado, la hidrogenación puede ser conseguida usando cualquiera de los métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, la hidrogenación se puede conseguir de tal modo que se convierta (sature) tanto la insaturación etilénica como la aromática, usando métodos tales como los enseñados, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. N° 3.113.986 y 3.700.633 o la hidrogenación puede ser conseguida selectivamente, de tal modo que se convierta una porción significativa de la insaturación etilénica mientras que se convierte poca o ninguna insaturación aromática como se enseña, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. N° 3.634.595; 3.670.054; 3.700.633 y Re 27.145. Cualquiera de estos métodos puede ser usado para hidrogenar polímeros que contienen solamente insaturación etilénica y que están exentos de insaturación aromática.

15 Los copolímeros de bloques pueden incluir mezclas de polímeros lineales como se ha descrito antes, que tienen diferentes pesos moleculares y/o diferentes contenidos de monómero vinil-aromáticos, así como mezclas de copolímeros dibloque lineales que tienen diferentes pesos moleculares y/o diferentes contenidos de monómero vinil-aromático. Se puede preferir el uso de dos o más polímeros diferentes al de un solo polímero, dependiendo de las propiedades reológicas que el producto está destinado a impartir cuando se usa para producir un aceite formulado para motor.

20 El copolímero de bloques puede tener un peso molecular medio numérico entre 200.000 y 1.500.000. Se prefiere un peso molecular medio numérico entre 350.000 y 900.000. La cantidad de monómero vinil-aromático del copolímero está preferiblemente entre 5% y 40% en peso del copolímero. Para dichos copolímeros son aceptables pesos moleculares medios numéricos entre 85.000 y 300.000.

25 Los copolímeros de bloques útiles incluyen los preparados en masa, suspensión, solución o emulsión. Como es bien conocido, la polimerización de monómeros para producir polímeros hidrocarbonados puede ser conseguida usando iniciadores o catalizadores de polimerización, aniónicos, catiónicos, y por radicales libres, tales como los catalizadores de metales de transición usados para catalizadores de tipo Ziegler-Natta y de metallocenos (también denominados "de un solo sitio").

30 Preferiblemente, el copolímero dibloque lineal es al menos un copolímero dibloque lineal que tiene un bloque de poliestireno y un bloque derivado de isopreno, butadieno o una de sus mezclas. Más preferiblemente, el copolímero dibloque lineal es al menos un copolímero dibloque lineal seleccionado de copolímeros dibloque de estireno/butadieno hidrogenado y copolímeros dibloque de estireno/isopreno hidrogenado. Preferiblemente, el copolímero dibloque tiene un valor del índice de estabilidad al cizallamiento, determinado de acuerdo con el método de la norma ASTM D6278-98 (conocido como ensayo en banco de Kurt-Orban (KO) o DIN), de 2 a 50%, más preferiblemente de 5 a 50% (30 ciclos), y el bloque del copolímero dibloque derivado del monómero diénico comprende de 40 a 90 % en masa derivado de isopreno y de 10 a 60 % en masa derivado de butadieno.

35 Opcionalmente, los mejoradores del VI usados en la práctica de la invención pueden ser proporcionados con grupos funcionales que contienen nitrógeno que imparten capacidades dispersantes al mejorador del VI. En la industria ha habido una tendencia a usar dichos mejoradores del VI "multifuncionales" en lubricantes para reemplazar parte o la totalidad del agente dispersante. Los grupos funcionales que contienen nitrógeno se pueden añadir al polímero mejorador del VI mediante injerto de un resto que contiene nitrógeno o hidroxilo, preferiblemente un resto que contiene nitrógeno, en la cadena principal polímera del mejorador del VI (funcionalización). Los procesos para el injerto de un resto que contiene nitrógeno en un polímero son conocidos en la técnica e incluyen, por ejemplo, poner en contacto el polímero y el resto que contiene nitrógeno en presencia de un iniciador de radicales libres, ya sea puro, o en presencia de un disolvente. El iniciador de radicales libres puede ser generado por cizallamiento (como en un extrusor) o por calentamiento de un precursor del iniciador de radicales libres, tal como peróxido de hidrógeno.

40 La cantidad de monómero de injerto que contiene nitrógeno dependerá, en cierto grado, de la naturaleza del polímero sustrato y del nivel de capacidad dispersante requerido del polímero injertado. Para impartir características de capacidad dispersante tanto a copolímeros en forma de estrella como lineales, la cantidad de monómero que contiene nitrógeno injertado está adecuadamente entre 0,4 y 2,2 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 1,8 % en peso, más preferiblemente de 0,6 a 1,2 % en peso, basada en el peso total de polímero injertado.

45 Los métodos para injertar un monómero que contiene nitrógeno en cadenas principales de polímeros y los monómeros de injerto que contienen nitrógeno son conocidos y están descritos, por ejemplo, en la patente de EE.UU. N° 5.141.996, las solicitudes de patentes WO 98/13443, WO 99/21902, las patentes EE.UU. N° 4.146.489, 4.292.414 y 4.506.056. (Véanse también *J. Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 26, 1189-1198 (1988); *J. Polymer*

*Science, Polymer Letters*, Vol. 20, 481-486 (1982) y *J. Polymer Science, Polymer Letters*, Vol. 21, 23-30 (1983), todos de Gaylord and Mehta y *Degradation and Crosslinking of Ethylene-Propylene Copolymer Rubber on Reaction with Maleic Anhydride and/or Peroxides*; *J. Applied Polymer Science*, Vol. 33, 2549-2558 (1987) de Gaylord, Mehta and Mehta.

- 5 Los componentes del copolímero dibloque de la presente invención están disponibles como productos comerciales. Ejemplos de copolímeros dibloque lineales de estireno/isopreno hidrogenado comercialmente disponibles incluyen Infineum SV140<sup>TM</sup>, Infineum SV150<sup>TM</sup> e Infineum SV160<sup>TM</sup>, disponibles de Infineum USA L.P. e Infineum UK Ltd.; Lubrizol® 7318, disponible de The Lubrizol Corporation; y Septon 1001<sup>TM</sup> y Septon 1020<sup>TM</sup>, disponibles de Septon Company of America (Kuraray Group). Copolímeros de bloques hidrogenados de estireno/1,3-butadieno adecuados son vendidos con el nombre comercial Glissoviscal<sup>TM</sup> por BASF.

El mejorador del índice de viscosidad es proporcionado en una cantidad de 0,01 a 20, preferiblemente de 1 a 10, % en masa basado en la masa de la composición de aceite lubricante.

### Otros aditivos

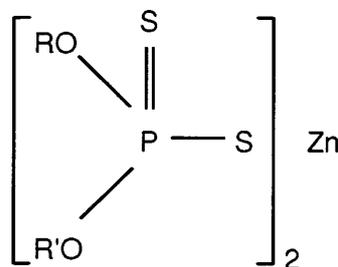
- 15 También pueden estar presentes en las composiciones de aceite lubricante de la presente invención otros aditivos, tales como los siguientes.

20 Los dispersantes sin cenizas comprenden una cadena principal hidrocarbonada polímera soluble en aceite que tiene grupos funcionales que son capaces de asociarse con las partículas que han de ser dispersadas. Típicamente, los dispersantes comprenden restos polares de amina, alcohol, amida o éster unidos a la cadena principal de polímero frecuentemente mediante un grupo de puente. Los dispersantes sin cenizas pueden ser seleccionados, por ejemplo, de sales, ésteres, amino-ésteres, amidas, imidas y oxazolinas de ácidos mono- y di-carboxílicos o sus anhídridos sustituidos hidrocarbonados de cadena larga, solubles en el aceite; derivados de tiocarboxilatos de hidrocarburos de cadena larga; hidrocarburos alifáticos de cadena larga que tienen una poliamina unida directamente a ellos; y productos de condensación de Mannich formados condensando un fenol sustituido de cadena larga con formaldehído y una polialquilen-poliamina.

- 25 Los agentes anti-desgaste pueden comprender sales metálicas de ditiofosfato de dihidrocarbilo en donde el metal puede ser un metal alcalino o alcalino-térreo o aluminio, plomo, estaño, molibdeno, manganeso, níquel, cobre o, preferiblemente, zinc.

30 Las sales metálicas de ditiofosfato de dihidrocarbilo se pueden preparar de acuerdo con técnicas conocidas formando primeramente un ácido dihidrocarbilo-ditiofosfórico (DDPA), usualmente por reacción de uno o más alcoholes o un fenol con P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> y neutralizando luego el DDPA formado con un compuesto metálico. Por ejemplo, un ácido ditiofosfórico puede ser preparado haciendo reaccionar mezclas de alcoholes primarios y secundarios. Alternativamente, pueden ser preparados ácidos ditiofosfóricos múltiples en los que los grupos hidrocarbilo en unos son de carácter enteramente secundario y los grupos hidrocarbilo en los otros son de carácter enteramente primario. Para preparar la sal metálica, se podría usar cualquier compuesto metálico básico o neutro, pero generalmente los más empleados son los óxidos, hidróxidos y carbonatos. Los aditivos comerciales contienen frecuentemente un exceso de metal debido al uso de un exceso de compuesto metálico básico en la reacción de neutralización.

Los dihidrocarbilo-ditiofosfatos de zinc preferidos (ZDDP) son sales solubles en aceite de ácidos dihidrocarbilo-ditiofosfóricos y pueden ser representados por la siguiente fórmula:



- 40 en donde R y R' pueden ser radicales hidrocarbilo iguales o diferentes que contienen de 1 a 18, preferiblemente de 2 a 12, átomos de carbono e incluyen radicales, tales como radicales alquilo, alquenoilo, arilo, arilalquilo, alcarilo y cicloalifáticos. Los grupos particularmente preferidos como R y R' son grupos alquilo de 2 a 8 átomos de carbono. Por tanto, los radicales pueden ser, por ejemplo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, amilo, n-hexilo, i-hexilo, n-octilo, decilo, dodecilo, octadecilo, 2-etilhexilo, fenilo, butilfenilo, ciclohexilo, metilciclopentilo, propenilo y butenilo. Para obtener solubilidad en aceite, el número total de átomos de carbono (es decir, R y R') en el ácido ditiofosfórico será generalmente alrededor de 5 o mayor. El dihidrocarbilo-ditiofosfato de zinc puede comprender por tanto ditiofosfatos de dialquilo.

Para limitar la cantidad de fósforo introducida en la composición de aceite lubricante por el ZDDP a no más de 0,09 % en masa, el ZDDP debe ser añadido preferiblemente a las composiciones de aceite lubricante en cantidades no mayores que aproximadamente 1,1 a 1,3 % en masa, basadas en la masa total de la composición de aceite lubricante.

5 Los inhibidores de la oxidación o antioxidantes reducen la tendencia de los aceites base a deteriorarse durante el servicio, poniéndose de manifiesto el deterioro por los productos de oxidación, tales como depósitos similares a lodos y barnices sobre las superficies metálicas y por un aumento de la viscosidad. Dichos inhibidores de la oxidación incluyen fenoles con impedimento estérico, aminas aromáticas, sales de metales alcalino-térreos de alquifenoltioésteres que tienen preferiblemente cadenas laterales de alquilo de C<sub>5</sub> a C<sub>12</sub>, nonil-sulfuros de calcio, fenatos sin cenizas solubles en aceite y fenatos sulfurados, hidrocarburos fosfosulfurados o sulfurados, ésteres de fósforo, tio-

10 carbamatos metálicos y compuestos de cobre solubles en aceite como los descritos en la patente de EE.UU. 4.867.890.

Pueden usarse modificadores de la fricción que incluyen aditivos lubricantes para los límites que disminuyen el coeficiente de fricción y por tanto mejoran la economía del combustible. Los ejemplos incluyen modificadores de la fricción orgánicos a base de ésteres, tales como ésteres parciales de ácidos grasos de alcoholes polihidroxilados, por ejemplo, monooleato de glicerol; y modificadores de la fricción orgánicos a base de aminas. Otros ejemplos son aditivos que depositan disulfuro de molibdeno, tales como compuestos de órgano-molibdeno en donde, por ejemplo, el molibdeno está en forma di-nuclear o tri-nuclear.

15

Se pueden usar inhibidores de la herrumbre seleccionados del grupo que consiste en polioxialquilen-poliolios no iónicos y sus ésteres, polioxialquilen-fenoles y ácidos alquil-sulfónicos aniónicos.

20

Se pueden ser usados inhibidores de la corrosión que llevan cobre y plomo, pero típicamente no se requieren en la formulación de la presente invención. Típicamente dichos compuestos son polisulfuros de tiadiazol que contienen de 5 a 50 átomos de carbono, sus derivados y polímeros. Son típicos los derivados de 1,3,4-tiadiazoles, tales como los descritos en las patentes de EE.UU. N° 2.719.125; 2.719.126; y 3.087.932. Otros materiales similares se describen en las patentes de EE.UU. N° 3.821.236; 3.904.537; 4.097.387; 4.107.059; 4.136.043; 4.188.299 y 4.193.882. Otros aditivos son tio- y politio-sulfenamidas de tiadiazoles, tales como los descritos en la memoria de la patente del Reino Unido 1.560.830. Los derivados de benzotriazol también caen dentro de esta clase de aditivos. Cuando estos compuestos están incluidos en la composición lubricante, se encuentran presentes preferiblemente en una cantidad que no supera 0,2 % en masa de ingrediente activo.

25

Se puede usar una pequeña cantidad de un componente anti-emulsionante. En la patente europea EP 330522 se describe un componente anti-emulsionante preferido. Se obtiene haciendo reaccionar un óxido de alquileno con un aducto obtenido haciendo reaccionar un bis-epóxido con un alcohol polihidroxilado. El agente anti-emulsionante debe emplearse a una concentración que no supere 0,1 % en masa de ingrediente activo. Se considera conveniente una tasa de tratamiento de 0,001 a 0,05 % en masa de ingrediente activo.

30

Los depresores del punto de congelación (o punto de vertido), también conocidos como mejoradores del flujo de aceite lubricante, rebajan la temperatura mínima a la cual el fluido puede fluir o puede ser vertido. Dichos aditivos son muy conocidos. Los aditivos típicos de esta clase que mejoran la fluidez a baja temperatura del fluido son copolímeros de fumarato de dialquilo de C<sub>8</sub> a C<sub>18</sub>/acetato de vinilo, poli(metacrilatos de alquilo) y similares.

35

El control de la espuma puede ser proporcionado por muchos compuestos que incluyen un anti-espumante de tipo polisiloxano, por ejemplo, aceite de silicona o polidimetil-siloxano.

40

Las composiciones de aceite lubricante de la presente invención pueden contener también opcionalmente materiales mejoradores del índice de viscosidad distintos de los mejoradores del índice de viscosidad (C), tales como copolímero de etileno-propileno u otros mejoradores de VI de copolímeros olefínicos (OCP), o copolímeros tribloque aleatorios o lineales o copolímeros en forma de estrella aleatorios o de bloques en forma de estrella derivados de hidrocarburos vinil-aromáticos y dieno. Dichos otros mejoradores del VI son muy conocidos y están disponibles comercialmente. Preferiblemente, los mejoradores del índice de viscosidad (C) son los únicos mejoradores del VI usados en la composición de aceite lubricante.

45

Los aditivos individuales pueden ser incorporados en el aceite base de cualquier modo conveniente. Por tanto, cada uno de los componentes se puede añadir directamente al aceite base o mezcla de aceites base por dispersión o disolución en el aceite base o mezcla de aceites base al nivel de concentración deseado. Dicho mezclamiento puede ocurrir a temperatura ambiente o a una temperatura elevada.

50

Preferiblemente, todos los aditivos excepto el modificador de la viscosidad y el depresor del punto de congelación se mezclan en un concentrado descrito en la presente memoria como paquete de aditivos, que subsiguientemente se mezcla en el aceite base para preparar el lubricante terminado. El concentrado se formulará típicamente para que contenga el(los) aditivo(s) en las cantidades apropiadas para proporcionar la concentración deseada en la formulación final cuando el concentrado se combina con una cantidad predeterminada de un aceite lubricante base.

55

El concentrado se prepara preferiblemente de acuerdo con el método descrito en la patente de EE.UU. N° 4.938.880.

5 La composición de aceite lubricante para cárter final puede emplear de 2 a 20, preferiblemente de 4 a 18, y más preferiblemente de 5 a 17, % en masa del concentrado o paquete de aditivos siendo el resto aceite base. Preferiblemente, las composiciones de aceite lubricante de la presente invención tienen una concentración de cenizas sulfatadas no mayor que 1,0 % en masa y/o una concentración de azufre, expresada como átomos de azufre, no mayor de 0,3, más preferiblemente no mayor de 0,2, % en masa.

### Motores

10 La invención es aplicable a una gama de motores de combustión interna, tales como motores de movimiento alternativo de dos o cuatro tiempos de encendido por compresión y de encendido por chispa. Los ejemplos incluyen motores para generación de energía, equipos de locomotoras y marinos y de camiones para servicio pesado en autopistas; motores para servicio pesado fuera de autopistas, tales como agricultura, construcción y minería y motores para aplicaciones en automóviles comerciales y de pasajeros de servicio ligero

### Ejemplos

15 La invención se describirá ahora particularmente en los siguientes ejemplos que no se pretende que limiten el alcance de sus reivindicaciones.

Se mezclaron por métodos conocidos en la técnica dos composiciones de aceite lubricante (o lubricantes) 5W30 completamente formuladas.

Cada lubricante se formuló para que tuvieran la misma viscosidad cinemática a 100°C y contenía o poseía:

20 un aditivo detergente de salicilato de calcio, con un TBN de 160, que daba lugar a 0,114 % en masa de átomos de Ca;

un contenido de fósforo de 0,05 % en masa;

un contenido de polímero de 0,9 % en masa; y

25 cantidades idénticas de agente dispersante, agente anti-desgaste, antioxidante, modificador de la fricción y otros aditivos, usados comúnmente en la formulación de composiciones de aceite lubricante.

Los dos lubricantes diferían en que:

30 el lubricante 1, un lubricante de la invención, contenía como mejorador del índice de viscosidad 6 % en masa de un copolímero dibloque lineal de isopreno/estireno en un aceite base 130N Grupo I con 1,9 % en masa de poli-metacrilato LOFI. El copolímero, que tenía un bloque derivado de estireno y un bloque de poliisopreno hidrogenado, tenía un contenido de estireno de 35 % en masa y un peso molecular medio numérico (medido como equivalente de estireno) de 130.000; y

35 el lubricante A, un lubricante de referencia, contenía como mejorador del índice de viscosidad 15 % en masa de un copolímero en forma de estrella en un aceite base 130N Grupo I. El copolímero en forma de estrella tenía brazos de poliisopreno hidrogenado y un peso molecular medio numérico total (medido como equivalente de estireno) de 360.000.

40 En cada uno de los dos lubricantes se analizó el desgaste de levas y taqués de acuerdo con el ensayo *Sequence III G*. El ensayo utiliza un motor de gasolina de General Motors 3800 cc Serie II de 1996, refrigerado por agua, de 4 ciclos, de 6 cilindros en V (V-6) como aparato de ensayo. El motor para el ensayo *Sequence III G* tiene un diseño de válvulas en cabeza (OHV) y usa un solo árbol de levas que acciona tanto las válvulas de admisión como las de escape mediante varillas empujadoras y taqués de válvulas hidráulicas en una disposición de seguidor de deslizamiento. Usando gasolina sin plomo, el motor funciona para nivelación inicial de aceite 10 minutos seguido por un ascenso lento de 15 minutos hasta las condiciones de velocidad y carga. El motor funciona luego a 125 bhp (caballos de vapor de potencia al freno), 3.600 rpm y temperatura del aceite de 150°C durante 100 horas, interrumpidas a intervalos de 20 horas para comprobar los niveles de aceite.

45 Al final del ensayo, se midieron los desgastes de los lóbulos de las levas y los taqués. Los resultados, expresados como desgaste medio de levas + taqués en micrómetros fueron como sigue, en donde el límite de paso para el ensayo es un máximo de 60 micrómetros.

Lubricante 1: 57,2

Lubricante A: 291,7

50 Los resultados demuestran que el uso de un mejorador del índice de viscosidad del copolímero dibloque lineal en el

## ES 2 380 949 T3

lubricante 1 dio lugar a un comportamiento de desgaste espectacularmente mejor en un ensayo acreditado en motores comparado con el lubricante A.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de aceite lubricante para el cárter de motores de combustión interna, que tiene una concentración de fósforo, expresada como átomos de fósforo, no mayor que 0,09 % en masa, basada en la masa de la composición de aceite, comprendiendo dicha composición, o siendo preparada dicha composición mezclando:
- 5 (A) un aceite de viscosidad lubricante, en una cantidad principal;
- (B) un sistema detergente metálico, como un aditivo en una cantidad secundaria, que comprende una o más sales metálicas de ácidos carboxílicos aromáticos, constituyendo dichas sales de ácidos carboxílicos aromáticos la totalidad del sistema detergente metálico; y
- 10 (C) un mejorador del índice de viscosidad que es un copolímero dibloque lineal que comprende al menos un bloque derivable de al menos 85 % en peso de un monómero hidrocarbonado vinil-aromático y al menos un bloque derivable de al menos 85 % en peso de un monómero diénico proporcionado en una cantidad de 0,01 a 20 % en masa de la composición de aceite lubricante.
2. Una composición de aceite según la reivindicación 1, en donde el copolímero dibloque lineal es al menos un copolímero dibloque que comprende al menos un bloque de poliestireno y un bloque derivado de isopreno, butadieno o una de sus mezclas.
- 15 3. Una composición de aceite según la reivindicación 2, en donde el copolímero dibloque lineal es al menos un copolímero dibloque seleccionado del grupo que consiste en copolímeros dibloque de estireno/butadieno hidrogenados y copolímeros dibloque de estireno/isopreno hidrogenados.
- 20 4. Una composición de aceite según la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en donde el copolímero dibloque tiene un valor del índice de estabilidad al cizallamiento de 2 a 50% (30 ciclos) y el bloque de polidieno del copolímero dibloque comprende de 40 a 90 % en masa derivado de isopreno y de 10 a 60 % en masa derivado de butadieno.
5. Una composición de aceite según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el copolímero dibloque tiene un valor del índice de estabilidad al cizallamiento de 5 a 25% (30 ciclos).
- 25 6. Una composición de aceite según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que tiene una concentración de cenizas sulfatadas no mayor que 1,0 % en masa.
7. Una composición de aceite según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que tiene una concentración de azufre, expresada como átomos de azufre, no mayor que 0,3, preferiblemente no mayor que 0,2, % en masa.
8. Una composición de aceite según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde las sales metálicas de los ácidos carboxílicos aromáticos son salicilatos de metales alcalino-térreos sobre-alcalinizados.
- 30 9. Una composición de aceite según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que incluye además uno o más aditivos, distintos de (B) y (C), seleccionados de dispersantes, detergentes, antioxidantes, agentes anti-desgaste, modificadores de la fricción, inhibidores de la corrosión, depresores del punto de congelación, agentes anti-emulsionantes y anti-espumantes.
- 35 10. Un método para lubricar un motor de combustión interna de encendido por chispa o de encendido por compresión que comprende suministrar al motor una composición de aceite lubricante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 40 11. El uso de un mejorador del índice de viscosidad como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, para mejorar el desgaste de levas y taqués en la lubricación del cárter de un motor de combustión interna por una composición de aceite lubricante que tiene una concentración de fósforo, expresada como átomos de fósforo, no mayor que 0,09 % en masa, basada en la masa de la composición de aceite lubricante y que comprende un sistema detergente metálico como el definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 y 8.