

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 061**

51 Int. Cl.:  
**C08F 220/18** (2006.01)  
**C10M 145/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07821949 .0**  
96 Fecha de presentación: **29.10.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2081970**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.07.2009**

54 Título: **Reductores del punto de fluidez de copolímero de metacrilato**

30 Prioridad:  
**07.11.2006 CA 2567235**  
**18.09.2007 US 994335 P**

73 Titular/es:  
**BASF SE**  
**67056 LUDWIGSHAFEN, DE**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**17.07.2012**

72 Inventor/es:  
**PEER, William Joseph y**  
**SCANLON, Eugene IV**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**17.07.2012**

74 Agente/Representante:  
**Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 385 061 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

Reductores del punto de fluidez de copolímero de metacrilato.

Esta invención se refiere a un método para disminuir el punto de fluidez de una composición de aceite mineral, que comprende añadir a

- 5 (i) un aceite mineral;
- (ii) un copolímero de poli(metacrilato de alquilo) que comprende unidades de monómero formadas a partir de:
- (A) 60,0 - 96,0% en peso de un metacrilato de alquilo C12-C16; y
- (B) 40,0 - 4,0% en peso de un metacrilato de alquilo C18-C30;
- 10 en el que el componente (B) comprende de aproximadamente 40 a aproximadamente 50 por ciento en peso de metacrilato de alquilo C18, de aproximadamente 5 a aproximadamente 15 por ciento en peso de metacrilato de alquilo C20 y de aproximadamente 40 a aproximadamente 50 por ciento en peso de metacrilato de alquilo C22 basado en el peso total del componente (B); y, opcionalmente,
- (iii) otros aditivos.

15 Los copolímeros pueden usarse como reductores del punto de fluidez o mejoradores de la viscosidad a bajas temperaturas para aceites lubricantes.

Los reductores del punto de fluidez de poli(metacrilato de alquilo) son conocidos en la industria de los lubricantes. Se han hecho muchos intentos de producir reductores del punto de fluidez de poli(metacrilato de alquilo) que mejoren la viscosimetría a baja temperatura de diversas composiciones lubricantes.

20 Los aditivos reductores del punto de fluidez (PPD) mejoran el comportamiento a baja temperatura de los aceites al modificar el proceso de cristalización de ceras. Está disponible una amplia variedad de tipos químicos, e incluyen poli(metacrilatos de alquilo), poliésteres estirenados, poliestirenos alquilados, etileno-acetato de vinilo, acetato-fumarato de vinilo, polímeros olefínicos esterificados, estireno-anhídrido maleico y naftalenos alquilados.

25 Los presentes polímeros de metacrilato de alquilo exhiben propiedades a baja temperatura deseables. Más específicamente, la invención se dirige a PPD que exhiben excelentes propiedades a baja temperatura en aceites lubricantes para aplicaciones tales como fluidos de transmisión automática, fluidos de transmisión manual, fluidos hidráulicos, grasas, fluidos para engranajes, fluidos para labra de metales, aplicaciones a aceites de motor, aceite para el cárter y fluidos amortiguadores. Hay una necesidad creciente de aceites para PPD que alcance un comportamiento óptimo a bajas temperaturas en concentraciones bajas. La presente invención se dirige a la necesidad de un PPD mejorado.

30 En particular, la invención se dirige a la necesidad de un reductor del punto de fluidez que pueda usarse en una variedad de aceites en grados de tratamiento inferiores, presente menos interacciones con otros componentes del aceite, tales como dispersantes e inhibidores, muestre estabilidad en campos de cizalladura e índices de gelificación inferiores, en algunos casos dependiendo del aceite de base, que para poli(metacrilatos de alquilo) de punto de fluidez previos. También es importante que el PPD sea soluble y compatible con el aceite de base y mantenga una viscosidad de Brookfield apropiada a bajas temperaturas. Se muestra la incorporación de los poli(metacrilatos de alquilo) de la invención. La adición de los poli(metacrilatos de alquilo) de la invención da una viscosidad mejorada a bajas temperaturas mientras que mantiene una actividad aceptable del reductor del punto de fluidez.

40 La Patente de EE. UU. N° 2.655.479 divulga una composición reductora del punto de fluidez que consiste en una combinación de dos copolímeros, teniendo el primer copolímero una longitud media de la cadena lateral de aproximadamente 12,7, mientras que el segundo copolímero tiene una longitud media de la cadena lateral de aproximadamente 11,2.

La Patente del Reino Unido N° 1 559 952 divulga una mezcla de dos clases de poli(metacrilatos de alquilo) solubles en aceite como reductores del punto de fluidez.

45 La Patente de EE. UU. N° 4.146.492 divulga composiciones de aceite lubricante que comprenden entre aproximadamente 0,5 y 30,0% en peso de un copolímero de etileno-propileno específicamente definido y entre aproximadamente 0,005 y 10,0% en peso de un poli(acrilato de alquilo) interpolimérico puro de (A) acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> y (B) acrilato de alquilo C<sub>16</sub>-C<sub>22</sub> que tienen una relación en peso de A:B de entre aproximadamente 90:10 y 50:50, un peso molecular de 1.000 a 25.000 y una longitud media de la cadena lateral alquílica de entre aproximadamente 11 y 16 átomos de carbono.

50 La Patente de EE. UU. N° 4.867.894 divulga aditivos mejoradores del punto de fluidez para aceites minerales que comprenden de 10 a 30% en moles de metacrilato de metilo, de 10 a 70% en moles de un metacrilato de alquilo C<sub>16</sub>-C<sub>30</sub> lineal, de 10 a 80% en moles de un metacrilato de alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>15</sub> lineal y/o un metacrilato de alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub>

ramificado, y de 0 a 30% en moles de un monómero que contiene nitrógeno polimerizable por radicales libres que tiene una acción dispersante.

5 Las Patentes de EE. UU. N° 5.312.884 y 5.368.761 divulgan copolímeros útiles como reductores del punto de fluidez para aceites lubricantes que comprenden de 15-67% en moles de (met)acrilatos de alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>15</sub>, 3-40% en moles de (met)acrilatos de alquilo C<sub>16</sub>-C<sub>24</sub> y 30-65% en moles de metacrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Estos documentos de patente no muestran copolímeros que contienen los monómeros específicos en las proporciones específicas requeridas por la presente invención.

10 La Patente de EE. UU. N° 5.281.329 divulga copolímeros útiles como reductores del punto de fluidez para aceites que contienen al menos dos especies de poli[(met)acrilato de alquilo], teniendo una especie un inicio de la temperatura de cristalización por encima de 15°C y teniendo una especie un inicio de la temperatura de cristalización por debajo de 15°C.

La Patente de EE. UU. N° 5.534.175 divulga copolímeros de ésteres grasos insaturados derivados de 12-20% en peso de un (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, 45-72% en peso de un (met)acrilato de alquilo C<sub>11</sub>-C<sub>15</sub> y 14-30% en masa de un (met)acrilato de alquilo C<sub>16</sub>-C<sub>25</sub>.

15 EP-A-236 844 divulga agentes mejoradores del punto de fluidez derivados de metacrilato de metilo.

La Patente de EE. UU. N° 6.255.261 divulga copolímeros formados a partir de 5 a 60% en peso de (met)acrilatos de alquilo C<sub>11</sub>-C<sub>15</sub> y de 95 a 40% en peso de (met)acrilatos de alquilo C<sub>16</sub>-C<sub>30</sub> para el uso como reductores del punto de fluidez.

La presente invención se dirige a un método como el descrito en la reivindicación 1.

20 Los copolímeros de poli(metacrilato de alquilo) pueden ser de cualquier estructura, tal como cadenas lineales, reticuladas, estructuradas, ligeramente estructuradas o ramificadas.

Los copolímeros de poli(metacrilato de alquilo) se añaden a un aceite de viscosidad lubricante para formar una composición de aceite lubricante.

Una realización adicional de la invención se refiere a una composición de aceite lubricante que comprende:

- 25
- (i) Un aceite de viscosidad lubricante;
  - (ii) Un copolímero de poli(metacrilato de alquilo) de acuerdo con la reivindicación 1; y, opcionalmente,
  - (iii) Otros aditivos.

Por otra parte, la composición anterior se usa para mejorar las propiedades a baja temperatura de un aceite lubricante.

30 La expresión "unidades de monómero formadas a partir de" se refiere a las unidades de monómero del polímero formado después de que se haga reaccionar un monómero. Por ejemplo, un monómero de metacrilato de alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> se polimeriza para dar un polímero con una unidad derivada del metacrilato de alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>.

El término monómero se refiere por sí mismo al metacrilato de alquilo no polimerizado.

Los porcentajes se basan normalmente en el peso total a menos que se especifique otra cosa.

35 El término copolímero se refiere al poli(metacrilato de alquilo) formado a partir de unidades de monómero derivadas de (A) y (B).

40 Los copolímeros tienen un peso molecular medio ponderado relativo que varía de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 250.000. Típicamente, el peso medio puede variar de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 200.000, de aproximadamente 150.000 a aproximadamente 150.000 y lo más típicamente de aproximadamente 20.000 a aproximadamente 130.000. La distribución de pesos moleculares es habitualmente menor de 2,5 y generalmente varía de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,5.

El peso molecular se determina mediante cromatografía de penetración en gel (GPC) usando un patrón de poli(metacrilato de metilo). El peso molecular medio determinado es por lo tanto relativo al patrón, no absoluto.

Los ésteres alquílicos de cadena larga del metacrilato pueden ser lineales o ramificados.

45 Los agentes de reticulación son, por ejemplo, agentes de reticulación polietilénicamente insaturados.

Ejemplos son metileno-bis(met)acrilamida, diacrilato de polietilenglicol; dimetacrilato de polietilenglicol; N-vinilacrilamida; divinilbenceno; diacrilato de tetra(etilenglicol); dialiloctilamida; triacrilato de etoxilato de trimetilpropano; N-alilacrilamida, N-metilalilacrilamida, triacrilato de pentaeritritol y sus combinaciones. Pueden

usarse otros sistemas para reticulación en lugar de o además de este. Pongamos por caso, puede alcanzarse la reticulación covalente a través de grupos colgantes, pongamos por caso mediante el uso de monómeros epoxídicos etilénicamente insaturados, o mediante el uso de agentes de reticulación polifuncionales distintos a los sistemas de reticulación conocidos.

- 5 El componente (A), por ejemplo, puede variar de aproximadamente 65,0 a aproximadamente 95,0% en peso o de aproximadamente 70,0 a aproximadamente 95,0, de aproximadamente 80,0 a aproximadamente 95,0, de aproximadamente 88,0 a aproximadamente 95,0% en peso del copolímero de poli(metacrilato de alquilo) formado.

- 10 El componente (B), por ejemplo, puede variar de aproximadamente 35,0 a aproximadamente 5,0% en peso, o de aproximadamente 30,0 a aproximadamente 5,0, de aproximadamente 20,0 a aproximadamente 5,0, de aproximadamente 15,0 a aproximadamente 5,0, de aproximadamente 12,0 a aproximadamente 5,0% en peso del copolímero de poli(metacrilato de alquilo) formado.

Los porcentajes en peso de los componentes (A) y (B) del metacrilato de alquilo formado se calculan tomado el peso total del componente (A) o (B) sobre el peso total del copolímero de poli(metacrilato de alquilo) formado multiplicado por 100. El peso base del copolímero formado es el copolímero de por sí y no incluye el diluyente.

- 15 El término metacrilato de alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> significa un éster alquílico de ácido metacrílico que tiene un grupo alquilo de éster lineal o ramificado de 12 a 16 átomos de carbono, tal como metacrilato de laurilo, metacrilato de miristilo, metacrilato de cetilo, metacrilato de dodecilo, metacrilato de tridecilo, metacrilato de tetradecilo, metacrilato de pentadecilo, metacrilato de hexadecilo y sus mezclas.

- 20 La fuente preferida para los ésteres de metacrilato de alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> es metacrilato de laurilo que contiene una mezcla de ésteres de metacrilato formados a partir de una mezcla de alcoholes alquílicos C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>. Por ejemplo, de aproximadamente 60,0 a aproximadamente 96,0% en peso de ésteres de metacrilato de laurilo, preferiblemente de aproximadamente 65,0 a aproximadamente 95,0% en peso de ésteres de metacrilato de laurilo constituye el copolímero de polimetacrilato formado.

- 25 Alternativamente, los porcentajes en peso para el componente (A) pueden variar según se describe anteriormente para el metacrilato de laurilo.

En caso de que se usen ésteres de metacrilato de laurilo para constituir el componente (A) de los copolímeros de poli(metacrilato de alquilo), el éster laurílico se deriva de una distribución lineal o ramificada de alcoholes de cadena larga C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>. Los porcentajes en peso de las composiciones que comprenden ésteres de metacrilato de laurilo pueden variar como sigue:

- 30 Distribución de metacrilato de laurilo

Longitud de cadena	C 12	C 14	C 16
% en peso	68-74	20-26	2-6

- 35 La definición porcentajes en peso de los diversos homólogos en el metacrilato de laurilo significa porcentaje en peso basado en el peso total del metacrilato de laurilo. Si la fracción de metacrilato de laurilo total es 100 g y la contribución de C12 es 68 g, el porcentaje en peso del componente C12 es 68% en peso del metacrilato de laurilo total.

Es preferible que las cadenas alquílicas del componente (A) sean sustancialmente lineales.

- 40 Se prefiere que los ésteres alquílicos C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> contengan solo longitudes de cadena pares (C 12, C 14 y C 16) pero también son posibles longitudes de cadena de éster impares (C 12, C 13, C 14, C 15 y C 16). En caso de que solo se usen longitudes de cadena de éster pares, el componente (A) contiene principalmente ésteres alquílicos C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub> y C<sub>16</sub>.

(A) puede consistir esencialmente en de aproximadamente 60,0 a aproximadamente 96% en peso de metacrilatos de alquilo C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub> y C<sub>16</sub>.

- 45 Típicamente, los homólogos C 12 y C 14 dominarán la fracción (A). Por ejemplo, al menos aproximadamente 80,0% en peso de la fracción (A) es C 12 y C 14. Típicamente, al menos de 85,0 a 88% en peso de la fracción (A) es C 12 y C14.

El término "consiste esencialmente en" significa que pueden estar presentes niveles pequeños de otros monómeros, polimerizables con los metacrilatos de alquilo, con tal de que no afecten adversamente a las propiedades a baja temperatura de los fluidos totalmente formulados.

La longitud de cadena media para los metacrilatos de alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> del componente (A) varía de aproximadamente

12 a aproximadamente 13 átomos de carbono.

El término metacrilato de alquilo  $C_{18}$ - $C_{30}$  significa un éster alquílico de ácido metacrílico que tiene un grupo alquilo de cadena lineal o ramificado de 18 a 30 átomos de carbono por grupo, tal como metacrilato de estearilo, metacrilato de octadecilo, metacrilato de heptadecilo, metacrilato de nonadecilo, metacrilato de eicosilo, metacrilato de hencosilo, metacrilato de docosilo, metacrilato de tricosilo, metacrilato de tetracosilo, metacrilato de pentacosilo, metacrilato de hexacosilo, metacrilato de octacosilo, metacrilato de nonacosilo, metacrilato de triacontilo, metacrilato de behenilo y sus mezclas.

Una posible fuente para los ésteres de metacrilato de alquilo  $C_{18}$ - $C_{30}$  son los ésteres de metacrilato de behenilo. El metacrilato de behenilo usado en los presentes ejemplos contiene una gama de ésteres de metacrilato de cadena larga en los que la longitud de la cadena de éster varía de  $C_{18}$  a  $C_{22}$ . Por ejemplo, de aproximadamente 40,0 a aproximadamente 4,0% en peso de los ésteres de metacrilato de behenilo constituyen el copolímero de poli(metacrilato de alquilo) formado. Por ejemplo, de 35,0 a aproximadamente 5,0% en peso, de aproximadamente 30 a aproximadamente 5,0 o de aproximadamente 20 a aproximadamente 5,0 del copolímero de poli(metacrilato de alquilo) formado se forma a partir de ésteres de metacrilato de behenilo.

En caso de que se usen ésteres de metacrilato de behenilo para formar el componente (B) de los copolímeros de poli(metacrilato de alquilo), los ésteres de behenilo pueden derivarse de una distribución  $C_{18}$ - $C_{22}$  de alcoholes de cadena larga. Las composiciones en porcentaje en peso de los ésteres de metacrilato de behenilo pueden variar como sigue:

Distribución de Metacrilato de Behenilo

Longitud de cadena	C 18	C 20	C 22
% en peso	40-50	5-15	40-50

Cuando se hace referencia a la distribución de porcentajes en peso del éster particular en el metacrilato de behenilo, el porcentaje en peso se basa en el peso total de metacrilato de behenilo.

El metacrilato de behenilo puede consistir esencialmente en de aproximadamente 40,0 a aproximadamente 50,0, preferiblemente de 42,0 a aproximadamente 48,0% en peso de metacrilato de alquilo  $C_{18}$ , de aproximadamente 5,0 a aproximadamente 15,0, preferiblemente de 6,5 a aproximadamente 12,0% en peso de metacrilato de alquilo  $C_{20}$  y de aproximadamente 40,0 a aproximadamente 50,0, preferiblemente de 42,0 a aproximadamente 48,0% en peso de metacrilato de alquilo  $C_{22}$  basado en el peso total de metacrilato de behenilo.

El metacrilato de behenilo es sustancialmente lineal y contiene principalmente metacrilatos de alquilo  $C_{18}$ - $C_{22}$ . El metacrilato de behenilo puede contener una pequeña cantidad de alquilo  $C_{16}$ . Por ejemplo, el metacrilato de behenilo contendrá normalmente menos de 0,8% en peso de alquilo  $C_{16}$  o menos de 0,5% en peso de alquilo  $C_{16}$ .

Los porcentajes en peso acumulativos de metacrilatos de alquilo  $C_{16}$  y  $C_{18}$  en el copolímero formado generalmente no superarán aproximadamente 22,0 - 23,0% en peso. Por ejemplo, los porcentajes en peso combinados de las fracciones de alquilo  $C_{16}$  y alquilo  $C_{18}$  pueden ser aproximadamente 15,0, 16,0, 17,0, 18,0, 19,0 o 21,0% en peso del metacrilato de alquilo formado a partir de los componentes (A) y (B) con un mínimo de al menos 7,0, 8,0 o 9,0% en peso para el porcentaje en peso acumulativo de metacrilatos de alquilo  $C_{16}$  y  $C_{18}$ . Por ejemplo, los componentes (A) y (B) se definen adicionalmente por comprender un porcentaje en peso combinado de metacrilatos de alquilo  $C_{16}$  y  $C_{18}$ , peso combinado que varía de aproximadamente un mínimo de 7,0% en peso - aproximadamente un máximo de 23,0% en peso, basado en el peso total del copolímero de polimetacrilato.

Por otra parte, los ésteres de metacrilatos de alquilo en el componente (B) que son iguales a o mayores que C 20 constituyen al menos de aproximadamente 2,0 - aproximadamente 40,0% en peso del copolímero de poli(metacrilato de alquilo) formado. Por ejemplo, un mínimo de aproximadamente 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5,0, 6,0, 7,0 u 8,0% en peso del copolímero de poli(metacrilato de alquilo) formado se deriva de ésteres de metacrilato de alquilo  $C_{20}$ - $C_{30}$ . El copolímero de poli(metacrilato de alquilo) formado se formará a partir de un máximo de aproximadamente 10,0, 20,0, 30,0 o 40,0% en peso de ésteres de metacrilato de alquilo  $C_{20}$ - $C_{30}$ .

Los componentes (B) se definen además por comprender un porcentaje en peso combinado de ésteres de metacrilato de alquilo  $C_{20}$ - $C_{30}$ , peso que varía de aproximadamente un mínimo de 2,0% en peso - aproximadamente un máximo de aproximadamente 40,0% en peso, basado en el peso total del copolímero de poli(metacrilato de alquilo).

Se prefieren los homólogos alquílicos  $C_{20}$ - $C_{24}$  y los homólogos alquílicos  $C_{20}$ - $C_{22}$  son los homólogos de componente (B) más preferidos. Por ejemplo, los homólogos alquílicos  $C_{20}$ - $C_{22}$  pueden constituir de aproximadamente 2,0 - aproximadamente 40,0, de aproximadamente 4,0 - aproximadamente 40,0 o de aproximadamente 4,0 - aproximadamente 30,0% en peso del copolímero de poli(metacrilato de alquilo) formado. Intervalos de peso típicos

para los homólogos alquílicos C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub> son de aproximadamente 4,0 - aproximadamente 40,0, de aproximadamente 4,0 - aproximadamente 30,0 o de aproximadamente 5,0 - aproximadamente 20,0% en peso del copolímero de poli(metacrilato de alquilo) formado.

5 La longitud de cadena media para los metacrilatos de alquilo del componente (B) varía de aproximadamente 20 - aproximadamente 22 átomos de carbono o de aproximadamente 20 - aproximadamente 21 átomos de carbono.

En una realización preferida la suma de (A) y (B) es igual a 100,0% en peso del copolímero de poli(metacrilato de alquilo) formado.

Los copolímeros de polimetacrilato PPD pueden contener opcionalmente ésteres de metacrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, u otros monómeros polimerizables que no son de metacrilato de alquilo.

10 Los poli(metacrilatos de alquilo) pueden consistir esencialmente en los monómeros (A) y (B). Por ejemplo, la suma de (A) y (B) es igual a 100%.

15 Los comonómeros de metacrilato de alquilo que contienen 12 o más átomos de carbono en el grupo éster alquílico se preparan generalmente mediante procedimientos de esterificación estándar usando calidades técnicas de alcoholes alifáticos de cadena larga. Estos alcoholes disponibles comercialmente son mezclas de alcoholes de longitudes de cadena variables que contienen entre 12 y 30 átomos de carbono en los grupos alquilo. Por consiguiente, para los propósitos de esta invención, comonómeros de metacrilato de alquilo pretende incluir no solo los ésteres de metacrilato de alquilo individuales nombrados, sino también incluir mezclas con otros ésteres de metacrilato de alquilo.

20 Pueden usarse métodos convencionales de polimerización por radicales libres para preparar los copolímeros de la presente invención. La polimerización de los monómeros de metacrilato de alquilo pueden tener lugar bajo una variedad de condiciones, incluyendo polimerización en masa, polimerización en solución, habitualmente en un disolvente orgánico, preferiblemente un aceite mineral.

25 En la polimerización en solución, la mezcla de reacción comprende un diluyente, los monómeros de metacrilato de alquilo, un iniciador de la polimerización y habitualmente un agente de transferencia de cadena y opcionalmente un reticulador.

El diluyente puede ser cualquier líquido hidrocarbonado inerte. La relación en peso de diluyente a carga de monómero total puede variar de aproximadamente 90:10 - aproximadamente 60:40. El término carga de monómero total significa la cantidad combinada de todos los monómeros de la mezcla de reacción inicial, es decir, sin reaccionar.

30 Al preparar los copolímeros mediante polimerización por radicales libres, los monómeros de metacrilato de alquilo pueden polimerizarse simultáneamente o secuencialmente o los monómeros pueden alimentarse a lo largo del tiempo al recipiente de reacción. Por ejemplo, la combinación de monómeros de metacrilato de alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>30</sub> puede alimentarse a lo largo del tiempo a un recipiente de reacción junto con una alimentación de iniciador.

35 Iniciadores de la polimerización adecuados incluyen iniciadores que se disocian al calentar para dar un radical libre, p. ej., un compuesto de peróxido, tales como peróxido de benzoilo, perbenzoato de t-butilo, peroctoato de t-butilo e hidropéroxido de cumeno; o un compuesto azoico tal como azoisobutironitrilo y 2,2'-azobis(2-metilbutanonitrilo). La mezcla incluye de aproximadamente 0,01% en peso - aproximadamente 5,0% en peso de iniciador, con relación a la mezcla de monómeros total. Por ejemplo, se prevén de 0,02% en peso - aproximadamente 4,0% en peso, de 0,02% en peso - aproximadamente 3,5% en peso. Típicamente, se usan de aproximadamente 0,02% en peso - aproximadamente 2,0% en peso.

40 Agentes de transferencia de cadena adecuados incluyen los convencionales en la técnica tales como mercaptanos y alcoholes. Por ejemplo, pueden usarse tridecilmercaptano, dodecilmercaptano y etilmercaptano como agentes de transferencia de cadena. La selección de la cantidad de agentes de transferencia de cadena que ha de usarse se basa en el peso molecular deseado del polímero que se sintetiza, así como el nivel deseado de estabilidad a la cizalladura para el polímero, es decir, si se desea un polímero más estable a la cizalladura, puede añadirse más agente de transferencia de cadena a la mezcla de reacción. El agente de transferencia de cadena se añade a la mezcla de reacción o la alimentación de monómeros en una cantidad de 0,01 - 3,0% en peso con relación a la mezcla de monómeros.

45 A modo de ejemplo y sin limitación, todos los componentes se cargan a un recipiente de reacción que está equipado con un agitador, un termómetro y un condensador de reflujo y se calienta con agitación bajo una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de aproximadamente 50°C - aproximadamente 125°C durante un período de aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 15 horas para llevar a cabo la reacción de polimerización.

50 Se obtiene una solución viscosa del copolímero en el diluyente como el producto del procedimiento descrito anteriormente.

Para formar los aceites lubricantes de la presente invención, un aceite de base se trata con el copolímero de la invención de un modo convencional, es decir, al añadir el copolímero al aceite de base para proporcionar una composición de aceite lubricante que tiene las propiedades deseadas a baja temperatura deseadas. El aceite lubricante contiene de aproximadamente 0,01 - aproximadamente 5,0 partes en peso, por ejemplo de

5 aproximadamente 0,01 - aproximadamente 2,0, más típicamente de aproximadamente 0,02 - aproximadamente 0,5, del copolímero neto (es decir, excluyendo el aceite diluyente) por 100 partes en peso de aceite de base. Por supuesto, la dosificación preferida dependerá del aceite de base.

En una realización particularmente preferida, el copolímero se añade al aceite de base en la forma de una solución relativamente concentrada del copolímero en un diluyente. El aceite diluyente puede ser cualquiera de los aceites

10 mencionados posteriormente que son adecuados para el uso como aceites de base.

Los aceites de base son aceites minerales y sus mezclas. Aceites de base adecuados también incluyen fluidos de base obtenidos mediante isomerización de cera sintética y cera parafínica, así como fluidos de base producidos al hidrocrackear (en lugar de extraer con disolvente) los componentes aromáticos y polares del crudo. En general, los

15 aceites de base tanto minerales como sintéticos tendrán cada uno una viscosidad cinemática que varía de aproximadamente 1 - aproximadamente 40 cSt a 100°C, aunque las aplicaciones típicas requerirán que cada aceite tenga una viscosidad que varía de aproximadamente 2 - aproximadamente 20 cSt a 100°C.

Los aceites minerales útiles en esta invención incluyen todos los fluidos de base de aceite mineral comunes. Esto incluiría aceites que son de estructura química nafténica, parafínica o aromática.

Los aceites nafténicos están constituidos por grupos metileno dispuestos en formación anular con cadenas laterales parafínicas unidas a los anillos. El punto de fluidez es generalmente inferior al punto de fluidez para los aceites parafínicos. Los aceites parafínicos comprenden hidrocarburos saturados, de cadena lineal o ramificados. Las parafinas de cadena lineal de alto peso molecular elevan el punto de fluidez de los aceites y a menudo se retiran mediante desparafinado. Los aceites aromáticos son hidrocarburos de anillos carbonados cerrados de carácter

20 semiinsaturado y pueden tener cadenas laterales ligadas. Este aceite se degrada más fácilmente que los aceites parafínicos y nafténicos conduciendo a subproductos corrosivos.

Un fluido de base contendrá normalmente una composición química que contiene alguna proporción de los tres (parafínico, nafténico y aromático). Para una análisis de los tipos de fluidos de base, véase Motor Oils and Engine Lubrication de A. Schilling, Scientific Publications, 1968, sección 2.2-2.5.

El copolímero de poli(metacrilato de alquilo) puede usarse en aceites de tipo parafínico, nafténico y aromático. Por ejemplo, el copolímero de polimetacrilato puede usarse en aceites de base de los Grupos I - V. Estos grupos son conocidos por los expertos en la técnica. Adicionalmente, el copolímero de polimetacrilato puede usarse en aceites de conversión de gas en líquido.

25

Los aceites de conversión de gas en líquido (GTL) son conocidos en la técnica. Fuentes de gas incluyen una amplia variedad de materiales tales como gas natural, metano, alcanos C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, gases de vertederos y similares. Tales gases pueden convertirse en productos hidrocarbonados líquidos adecuados para el uso como aceites de base de lubricantes mediante un procedimiento de conversión de gas en líquido (GTL), tal como el procedimiento descrito en la Patente de EE. UU. Nº 6.497.812. Los aceites de base derivados de una fuente gaseosa, denominados

35 posteriormente en la presente memoria "aceites de base GTL", tienen típicamente un índice de viscosidad de más de aproximadamente 130, un contenido de azufre de menos de aproximadamente 0,3 por ciento en peso, contienen más de aproximadamente 90% en peso de hidrocarburos saturados (isoparafinas), típicamente de aproximadamente 95,0 - aproximadamente 100,0% en peso de hidrocarburos alifáticos ramificados, tienen un punto de fluidez de menos de -15°-20°C.

Los aceites de base GTL pueden mezclarse con aceites de base más convencionales, tales como los Grupos I - V según se especifica por American Petrol Institute. Por ejemplo, el componente de aceite de base de las composiciones lubricantes puede incluir de 1-100 por ciento en peso con respecto a un aceite de base GTL.

40

Una composición de aceite lubricante puede derivarse al menos parcialmente de una fuente gaseosa y contener el presente éster de polimetacrilato como un reductor del punto de fluidez.

Los aceites pueden refinarse mediante metodología convencional usando ácido, álcali y arcilla u otros agentes tales como cloruro de aluminio, o pueden ser aceites extraídos producidos, por ejemplo, mediante extracción por disolvente con disolventes tales como fenol, dióxido de azufre, furfural, éter diclorodietílico, etc. También pueden hidrotreatarse o hidrorrefinarse, desparafinarse mediante congelación o procedimientos de desparafinado catalítico, o hidrocrackearse. El aceite mineral puede producirse a partir de fuentes de crudo naturales o estar compuesto de materiales cerosos isomerizados o residuos de otros procedimientos de refinado. Los aceites sintéticos preferidos son oligómeros de  $\alpha$ -olefinas, particularmente oligómeros de 1-deceno, también conocidos como poli- $\alpha$ -olefinas (PAO).

45

Los aceites de base pueden derivarse de aceites refinados, rerrefinados o sus mezclas. Los aceites no refinados se obtienen directamente de una fuente natural o una fuente sintética (p. ej., hulla, pizarra o betún de arenas asfálticas)

sin más purificación o tratamiento. Ejemplos de aceites no refinados incluyen un petróleo de esquisto bituminoso obtenido directamente de una operación de destilación en retortas, un aceite de petróleo obtenido directamente de destilación o un aceite de éster obtenido directamente de un procedimiento de esterificación, cada uno de los cuales se usa a continuación sin otro tratamiento. Los aceites refinados son similares a los aceites no refinados, excepto que los aceites refinados se han tratado en una o más etapas de purificación para mejorar una o más propiedades. Técnicas de purificación adecuadas incluyen destilación, hidrotratamiento, desparafinado, extracción con disolventes, extracción con ácidos o bases, filtración y percolación, todos los cuales son conocidos por los expertos en la técnica. Los aceites rerrefinados se obtienen al tratar aceites usados en procedimientos similares a los usados para obtener los aceites refinados. Estos aceites rerrefinados también se conocen como aceites recuperados o reprocesados y a menudo se procesan adicionalmente mediante técnicas para la retirada de aditivos gastados y productos de descomposición de aceites.

Es posible la adición de al menos un aditivo para aceites habitual adicional a la composición. Las composiciones lubricantes mencionadas, p. ej. grasas, fluidos para engranajes, fluidos para labra de metales y fluidos hidráulicos, pueden comprender adicionalmente aditivos adicionales que se añaden a fin de mejorar aún más sus propiedades básicas. Tales aditivos incluyen: otros antioxidantes, pasivadores de metales, inhibidores de la corrosión, mejoradores del índice de viscosidad, otros reductores del punto de fluidez, dispersantes, detergentes, otros aditivos para presiones extremas y aditivos antidesgaste. Tales aditivos se añaden en las cantidades habituales para cada uno de ellos, que varían en cada caso aproximadamente de 0,01 - 10,0%, preferiblemente de 0,1 - 1,0%, en peso. Ejemplos de aditivos adicionales se dan posteriormente:

### 1. Ejemplos de Antioxidantes Fenólicos:

1.1. Monofenoles alquilados: 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 2-butil-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-n-butilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-isobutilfenol, 2,6-diciclopentil-4-metilfenol, 2-( $\alpha$ -metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol, 2,6-dioctadecil-4-metilfenol, 2,4,6-triciclohexilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol, nonilfenoles lineales o nonilfenoles ramificados en la cadena lateral, tales como 2,6-dinonil-4-metilfenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilundec-1'-il)-fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilheptadec-1'-il)-fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metiltridec-1'-il)-fenol y sus mezclas;

1.2. Alquiltiometilfenoles: 2,4-dioctiltiometil-6-terc-butilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-metilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-etilfenol, 2,6-didodeciltiometil-4-nonilfenol;

1.3. Hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas: 2,6-di-terc-butil-4-metoxifenol, 2,5-di-terc-butilhidroquinona, 2,5-di-terc-amilhidroquinona, 2,6-difenil-4-octadeciloxifenol, 2,6-di-terc-butilhidroquinona, 2,5-di-terc-butil-4-hidroxianisol, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxianisol, estearato de 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo, adipato de bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo);

1.4. Tocoferoles:  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - o  $\delta$ -tocoferol y sus mezclas (vitamina E);

1.5. Éteres tiodifenílicos hidroxilados: 2,2'-tio-bis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-tio-bis(4-octilfenol), 4,4'-tio-bis(6-terc-butil-3-metilfenol), 4,4'-tio-bis(6-terc-butil-2-metilfenol), disulfuro de 4,4'-tio-bis(3,6-disecamilfenol), 4,4'-bis(2,6-dimetil-4-hidroxifenilo);

1.6. Alquilidenbisfenoles: 2,2'-metilen-bis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilen-bis(6-terc-butil-4-etilfenol), 2,2'-metilen-bis[4-metil-6-( $\alpha$ -metilciclohexil)fenol], 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilen-bis(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metilen-bis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etiliden-bis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etiliden-bis(6-terc-butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metilen-bis[6-( $\alpha$ -metilbencil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilen-bis[6-( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)-4-nonilfenol], 4,4'-metilen-bis(2,6-di-terc-butilfenol), 4,4'-metilen-bis(6-terc-butil-2-metilfenol), 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 2,6-bis(3-terc-butil-5-metil-2-hidroxibencil)-4-metilfenol, 1,1,3-tris(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-3-n-dodecilmercaptobutano, bis[3,3-bis(3'-terc-butil-4'-hidroxifenil)-butirato] de etilenglicol, bis(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)diciclopentadieno, tereftalato de bis[2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-metilbencil)-6-terc-butil-4-metilfenilo], 1,1-bis(3,5-dimetil-2-hidroxifenil)butano, 2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-4-n-dodecilmercaptobutano, 1,1,5,5-tetra(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)pentano;

1.7. Compuestos O-, N- y S-bencílicos: éter 3,5,3',5'-tetra-terc-butil-4,4'-dihidroxidibencílico, mercaptoacetato de octadecil-4-hidroxi-3,5-dimetilbencilo, mercaptoacetato de tridecil-4-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencilo, tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)amina, ditiotereftalato de bis(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencilo), sulfuro de bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo), mercaptoacetato de isooctil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo;

1.8. Malonatos hidroxibencilados: malonato de dioctadecil-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-2-hidroxibencilo), malonato de dioctadecil-2-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilbencilo), malonato de didodecilmercaptoetil-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo), malonato de di[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenil]-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo);

1.9. Compuestos aromáticos hidroxibencilados: 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, 1,4-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)fenol;

1.10. Compuestos de triazina: 2,4-bis-octilmercapto-6-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenoxi)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenoxi)-1,2,3-triazina, isocianurato de 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo), isocianurato de 1,3,5-tris(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencilo), 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifeniletel)-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hexahidro-1,3,5-triazina, isocianurato de 1,3,5-tris(3,5-diciclohexil-4-hidroxibencilo);

1.11. Acilaminofenoles: anilida de ácido 4-hidroxiláurico, anilida de ácido 4-hidroxiesteárico, éster octílico de ácido N-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-carbámico;

1.12. Ésteres de ácido  $\beta$ -(5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico: con alcoholes polihidroxilados, p. ej. con 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, isocianurato de tris(hidroxietilo), diamida de ácido N,N'-bis(hidroxietil)oxálico, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]octano;

1.13. Ésteres de ácido  $\beta$ -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico, ácido  $\gamma$ -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico, ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilacético: con alcoholes mono- o polihidroxilados, p. ej. con metanol, etanol, n-octanol, isooctanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, isocianurato de tris(hidroxietilo), diamida de ácido N,N'-bis-hidroxietiloxálico, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]octano;

1.14. Amidas de ácido  $\beta$ -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico: N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hexametildiamina, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)trimetildiamina, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazina;

1.15. Ácido ascórbico (vitamina C);

1.16. Antioxidantes amínicos: N,N'-diisopropil-p-fenilendiamina, N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-metilheptil)-p-fenilendiamina, N,N'-diciclohexil-p-fenilendiamina, N,N'-difenil-p-fenilendiamina, N,N'-di(naft-2-il)-p-fenilendiamina, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1-metilheptil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-ciclohexil-N'-fenil-p-fenilendiamina, 4-(p-toluensulfonamido)-difenilamina, N,N'-dimetil-N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, difenilamina, N-alildifenilamina, 4-isopropoxidifenilamina, 4-n-butilaminofenol, 4-butirilaminofenol, 4-nonanoilaminofenol, 4-dodecanoilaminofenol, 4-octadecanoilaminofenol, di(4-metoxifenil)amina, 2,6-di-terc-butil-4-dimetilaminometilfenol, 2,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano, N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-diaminodifenilmetano, 1,2-di[(2-metilfenil)amino]-etano, 1,2-di(fenilamino)propano, (o-tolil)biguanida, di[4-(1',3'-dimetilbutil)fenil]amina, N-fenil-1-naftilamina terc-octilada, mezcla de terc-butil/terc-octil-difenilaminas mono- y di-alquiladas, mezcla de nonildifenilaminas mono- y di-alquiladas, mezcla de dodecildifenilaminas mono- y di-alquiladas, mezcla de isopropil/isohehexil-difenilaminas mono- y di-alquiladas, mezclas de terc-butildifenilaminas mono- y di-alquiladas, 2,3-dihidro-3,3-dimetil-4H-1,4-benzotiazina, fenotiazina, mezcla de terc-butil/terc-octil-fenotiazinas mono- y di-alquiladas, mezclas de terc-octilfenotiazinas mono- y di-alquiladas, N-alilfenotiazina, N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diaminobut-2-eno, N,N-bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)hexametildiamina, sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol.

**2. Ejemplos de otros antioxidantes:** fosfitos alifáticos o aromáticos, ésteres de ácido tiodipropiónico o sales de ácido ditiocarbámico, 2,2,12,12-tetrametil-5,9-dihidroxi-3,7,11-tritriatridecano y 2,2,15,15-tetrametil-5,12-dihidroxi-3,7,10,14-tetratiahexadecano.

### 3. Ejemplos de Desactivadores de Metales. p. ej. para Cobre:

3.1. Benzotriazoles y sus derivados: 2-mercaptobenzotriazol, 2,5-dimercaptobenzotriazol, 4- o 5-alquilbenzotriazoles (p. ej. tolutriazol) y sus derivados, 4,5,6,7-tetrahidrobenzotriazol, 5,5'-metilenbis-benzotriazol; bases de Mannich de benzotriazol o tolutriazol, tales como 1-[di(2-etilhexil)aminometil]tolutriazol y 1-[di(2-etilhexil)aminometil]benzotriazol; alcoxiálquil-benzotriazoles, tales como 1-(noniloximetil)benzotriazol, 1-(1-butoxi)etil-benzotriazol y 1-(1-ciclohexiloxibutil)tolutriazol;

3.2. 1,2,4-Triazoles y sus derivados: 3-alquil-(o -aril)-1,2,4-triazoles, bases de Mannich de 1,2,4-

triazoles, tales como 1-[di(2-etilhexil)aminometil]-1,2,4-triazol; alcoxilalquil-1,2,4-triazoles, tales como 1-(1-butoxietil)-1,2,4-triazol; 3-amino-1,2,4-triazoles acilados;

3.3. Derivados de imidazol: 4,4'-metilen-bis(2-undecil-5-metil)imidazol y éter octílico de bis[(N-metil)imidazol-2-il]carbinol;

5 3.4. Compuestos heterocíclicos que contienen azufre: 2-mercaptobenzotiazol, 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol, 2,5-dimercaptobenzotiadiazol y sus derivados; 3,5-bis[di(2-etilhexil)aminometil]-1,3,4-tiadiazolin-2-ona;

3.5. Compuestos amínicos: salicilidenpropilendiamina, salicilaminoguanidina y sus sales.

#### 4. Ejemplos de Inhibidores de la Corrosión:

10 4.1. Ácidos orgánicos, sus ésteres, sales metálicas, sales amínicas y anhídridos: ácidos alquil- y alquenil-succínicos y sus ésteres parciales con alcoholes, dioles o ácidos hidroxicarboxílicos, amidas parciales de ácidos alquil- y alquenil-succínicos, ácido 4-nonilfenoxiacético, ácidos alcoxi- y alcoxietoxi-carboxílicos, tales como ácido dodeciloxiacético, ácido dodeciloxi(etoxi)acético y sus sales amínicas, y también N-oleoil-sarcosina, monooleato de sorbitán, naftenato de plomo, anhídridos de ácido alqueniilsuccínico, p. ej. anhídrido de ácido dodecenilsuccínico, 2-(2-carboxietil)-1-dodecil-3-metilglicerol y sus sales, especialmente sus sales sódicas y de trietanolamina.

4.2. Compuestos que contienen Nitrógeno:

20 4.2.1. Aminas alifáticas y cicloalifáticas terciarias y sales amínicas de ácidos orgánicos e inorgánicos, p. ej. carboxilatos de alquilamonio solubles en aceite y 1-[N,N-bis(2-hidroxi)etil-amino]-3-(4-nonilfenoxi)propan-2-ol;

4.2.2. Compuestos heterocíclicos: imidazolinas y oxazolinas sustituidas, p. ej. 2-heptadecenil-1-(2-hidroxi)etil-imidazolina;

25 4.2.3. Compuestos que contienen azufre: dinonilnaftalenosulfonatos de bario, sulfonatos cálcicos de petróleo, ácidos carboxílicos alifáticos sustituidos con alquiltio, ésteres de ácidos 2-sulfocarboxílicos alifáticos y sus sales.

30 **5. Ejemplos de mejoradores del índice de viscosidad:** poliacrilatos, polimetacrilatos, poli(metacrilatos de metilo) que contienen nitrógeno, copolímeros de vinilpirrolidona/metacrilato, polivinilpirrolidonas, polibutenos, poliisobutilenos, copolímeros olefínicos tales como copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de estireno-isopreno, copolímeros de estireno-isopreno hidratados, copolímeros y poliéteres de estireno/acrilato. Mejoradores de la viscosidad multifuncionales, que también tienen propiedades dispersantes y/o antioxidantes, se conocen y pueden usarse opcionalmente además de los productos de esta invención.

**6. Ejemplos de reductores del punto de fluidez:** polimetacrilatos, copolímeros de etileno/acetato de vinilo, alquilpoliestirenos, copolímeros de fumarato, derivados de naftaleno alquilados.

35 **7. Ejemplos de dispersantes/tensioactivos:** amidas o imidas de ácido polibutenilsuccínico, derivados de ácido polibutenilfosfónico, magnesio básico, sulfonatos y fenolatos de calcio y bario.

40 **8. Ejemplos de aditivos para presiones extremas y antidesgaste:** compuestos que contienen azufre y halógeno, p. ej. parafinas cloradas, olefinas sulfuradas o aceites vegetales (aceite de soja, aceite de colza), di- o trisulfuros de alquilo o arilo, benzotriazoles o sus derivados, tales como bis(2-etilhexil)aminometiltolutriazoles, ditiocarbamatos, tales como ditiocarbamato de metilen-bis-dibutilo, derivados de 2-mercaptobenzotiazol, tales como 1-[N,N-bis(2-etilhexil)aminometil]-2-mercapto-1H-1,3-benzotiazol, derivados de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol, tales como 2,5-bis(terc-nonilditioil)-3,4-tiadiazol.

**9. Ejemplos de reductores del coeficiente de fricción:** aceite de manteca, ácido oleico, sebo, aceite de colza, grasas sulfuradas, amidas, aminas. Otros ejemplos se dan en EP-A-0 565 487.

45 **10. Ejemplos de aditivos especiales para el uso en fluidos para labra de metales acuosos/oleosos y fluidos hidráulicos:** Emulsionantes: sulfonatos de petróleo, aminas, tales como aminas grasas polioxietiladas, sustancias tensioactivas no iónicas; tampones: tales como alcanolaminas; biocidas: triazinas, tiazolinonas, tris-nitrometano, morfolina, piridenotiol sódico; mejoradores de la velocidad de procesamiento: sulfonatos de calcio y bario.

50 El reductor del punto de fluidez puede mezclarse con lo mencionado anteriormente directamente en un lubricante. También es posible preparar un concentrado o el llamado "lote de aditivos", que pueden diluirse para dar las concentraciones de trabajo del lubricante pretendido.

Los aceites lubricantes que contienen los copolímeros de la presente invención pueden usarse en un número de

aplicaciones diferentes incluyendo fluidos de transmisión automática, fluidos de transmisión manual, fluidos hidráulicos, grasas, fluidos para engranajes, fluidos para labra de metales, aplicaciones a aceites de motor y fluidos amortiguadores.

### Ejemplos

#### 5 **Ejemplo 1:** Síntesis de copolímero de metacrilato de laurilo-behenilo (relación en peso de monómeros 90/10)

140 g de aceite para altas temperaturas (aceite hidrotratado neutro) se cargan a un reactor y se calientan hasta 95°C bajo nitrógeno. 0,406 g de peroctoato de t-butilo en 7,7 g de aceite se añaden al aceite calentado en el reactor. Se establecen dos alimentaciones paralelas separadas para dosificar al reactor. La primera alimentación está constituida por una mezcla de 252,0 g de metacrilato de laurilo, 28 g de metacrilato de behenilo, 1,12 g de dodecilmercaptano (DDM) y 235,2 g de aceite para altas temperaturas y se dosifica durante un período de 2 horas. La segunda alimentación consiste en 1,22 g de peroctoato de t-butilo en 23,14 g de aceite y se alimenta durante un período de 3 horas. Tanto la primera como la segunda alimentación se inician simultáneamente. Al final de las 2 horas de alimentación, la velocidad de la segunda alimentación del iniciador se dobla. La mezcla de reacción se mantiene durante una hora adicional a 95°C después de lo cual se añade una carga adicional de iniciador, 0,56 g en 10,64 g de aceite, a la mezcla de reacción y se mantiene durante una hora más a 95°C. La longitud de cadena media para el metacrilato de laurilo es aproximadamente 12,6 átomos de carbono. La longitud media de la cadena carbonada para el metacrilato de behenilo es aproximadamente 20,3 átomos de carbono. El poli(metacrilato de alquilo) (polimetacrilato de laurilo/behenilo 90/10) formado en el Ejemplo 1 tiene una longitud media de la cadena de aproximadamente 13,4 átomos de carbono.

20

Tabla I

La composición resultante para el copolímero de poli(metacrilato de alquilo) formado en el Ejemplo 1 es:	
Componentes de Polímero	% en Peso Basado en el Peso Total de Copolímero
Metacrilato de Dodecilo	61
Metacrilato de Tetradecilo	23
Metacrilato de Hexadecilo	7
Metacrilato de Octadecilo	4
Metacrilato de Eicosilo	1
Metacrilato de Docosilo	4

#### **Ejemplo 2:** Síntesis de copolímero de metacrilato de laurilo/alquilo C<sub>30</sub> (relación en peso de monómeros 90/10)

100,0 g de aceite para altas temperaturas (aceite hidrotratado neutro) se cargan a un reactor y se calientan hasta 95°C bajo nitrógeno. 0,213 g de peroctoato de t-butilo en 4,05 g de aceite se añaden al aceite calentado en el reactor. Se establecen dos alimentaciones paralelas separadas para dosificar al reactor. La primera alimentación está constituida por una mezcla de 180,1 g de metacrilato de laurilo, 31,48 g de metacrilato de alquilo C<sub>30</sub>, 1,46 g de dodecilmercaptano (DDM) y 175,8 g de aceite para altas temperaturas y se dosifica durante un período de 2 horas. La primera alimentación también se agita y se calienta suavemente debido a que el metacrilato de alquilo C<sub>30</sub> no es completamente soluble en el aceite de base a temperatura ambiente. La segunda alimentación consiste en 0,64 g de peroctoato de t-butilo en 12,14 g de aceite y se alimenta durante un período de 3 horas. Las alimentaciones primera y segunda se inician simultáneamente. Al final de las 2 horas, la velocidad de la segunda alimentación del iniciador se dobla. La mezcla de reacción se mantiene durante una hora adicional a 95°C, después de lo cual una carga adicional de iniciador, 0,29 g en 3,61 g de aceite, se añade a la mezcla de reacción y se mantiene durante una hora más a 95°C. La longitud media de la cadena del metacrilato de alquilo C<sub>30</sub> es 30,4 átomos de carbono. La longitud media de la cadena del copolímero de polimetacrilato formado (laurilo/alquilo C<sub>30</sub> 90/10) del Ejemplo 2 es 14,4.

35

Tabla II

La composición resultante del copolímero de poli(metacrilato de alquilo) formado en el Ejemplo 2 es:	
Nº de Átomos de Carbono en la Cadena Alquílica	% en Peso Basado en el Peso Total de Copolímero
12	65,1
14	21,1

## ES 2 385 061 T3

La composición resultante del copolímero de poli(metacrilato de alquilo) formado en el Ejemplo 2 es:	
Nº de Átomos de Carbono en la Cadena Alquílica	% en Peso Basado en el Peso Total de Copolímero
16	4,3
18	0,5
20	0,6
22	0,7
24	0,8
26	0,8
28	0,9
30	0,8
32	0,8
34	0,7
36	0,7
38	0,5
40	0,4
42	0,3
44	0,3
46	0,2
48	0,1
50	0,1
52	0,08
54	0,06
56	0,04
58	0,02

### Ejemplo 3

Datos de aplicaciones para el reductor del punto de fluidez: Comparación de viscosidades a bajas temperaturas.

5 El copolímero del Ejemplo 1 y un reductor del punto de fluidez comercial se añaden cada uno separadamente a aceite mineral del Grupo II hidrotratado. El punto de fluidez y las viscosidades se registran en la Tabla 3.

Tabla III

Propiedades de 0,2% en peso de PPD en Aceite Mineral Hidrotratado del Grupo II.			
PPD <sup>1</sup>	Punto de Fluidez [°C]	Viscosidad de Brookfield a Baja Temp. a -35°C [cP]	Viscosidad Cinemática 40°C [cSt]
Aceite del Grupo II Hidrotratado	-18	Demasiado viscoso para medir	35,48
Ejemplo Comparativo <sup>2</sup>	-42(-39)	244.000	35,82

## ES 2 385 061 T3

Ejemplo 1	-45	80 600	35,5
<p><sup>1)</sup> Las composiciones del Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo comprenden 40% en peso de poli(metacrilatos de alquilo) en aceite hidrotratado. 0,2% en peso de esta solución se añade al aceite hidrotratado para determinar la viscosidad y el punto de fluidez. El 0,2% en peso en la Tabla 3 representa 0,8% en peso de ingredientes activos (copolímero).</p> <p><sup>2)</sup> La composición según el Ejemplo Comparativo comprende un copolímero de poli(metacrilato de alquilo) disponible comercialmente. El polímero se forma a partir de ésteres de cadena larga de metacrilato (<math>\geq C_{12}</math>).</p>			

5 El punto de fluidez entre paréntesis representa una segunda prueba del mismo ensayo. Se determina que el copolímero de poli(metacrilato de alquilo) disponible comercialmente tiene una distribución principalmente de metacrilatos de alquilo  $C_{12}$ - $C_{18}$ . No se detecta metacrilato de alquilo  $C_{22}$  mediante pirólisis GC/MS. La viscosidad de Brookfield a baja temperatura se determina mediante ASTM D2983. La viscosidad cinemática se determina mediante ASTM D445. El punto de fluidez se determina mediante ASTM D5950. La Tabla 3 muestra que el Ejemplo 1 (invención) tiene una viscosidad a bajas temperaturas significativamente menor que el poli(metacrilato de alquilo) disponible comercialmente.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para disminuir el punto de fluidez de una composición de aceite mineral, que comprende añadir a
  - (i) un aceite mineral;
  - (ii) un copolímero de poli(metacrilato de alquilo) que comprende unidades de monómero formadas a partir de:
    - 5 (A) 60,0 - 96,0% en peso de un metacrilato de alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>; y
    - (B) 40,0 - 4,0% en peso de un metacrilato de alquilo C<sub>18</sub>-C<sub>30</sub>;

en el que el componente (B) comprende de aproximadamente 40 a aproximadamente 50 por ciento en peso de metacrilato de alquilo C<sub>18</sub>, de aproximadamente 5 a aproximadamente 15 por ciento en peso de metacrilato de alquilo C<sub>20</sub> y de aproximadamente 40 a aproximadamente 50 por ciento en peso de metacrilato de alquilo C<sub>22</sub> basado en el peso total del componente (B); y, opcionalmente,

  - 10 (iii) otros aditivos.
2. El método según la reivindicación 1, que comprende añadir al aceite mineral un copolímero de un peso molecular medio ponderado de 5.000 - 250.000.
3. El método según la reivindicación 1, que comprende añadir al aceite mineral un copolímero, en el que el
  - 15 componente (A) es 65,0 - 95,0% en peso del copolímero de poli(metacrilato de alquilo) formado.
4. El método según la reivindicación 1, que comprende añadir al aceite mineral un copolímero, en el que el componente (B) es 35,0 - 5,0% en peso de copolímero de poli(metacrilato de alquilo) formado.
5. El método según la reivindicación 1, en el que el componente (A) es un éster alquílico de cadena lineal o
  - 20 ramificado de ácido metacrílico seleccionado del grupo que consiste en metacrilato de laurilo, metacrilato de miristilo, metacrilato de cetilo, metacrilato de dodecilo, metacrilato de tridecilo, metacrilato de tetradecilo, metacrilato de pentadecilo, metacrilato de hexadecilo y sus mezclas.
6. El método según la reivindicación 1, en el que el componente (B) es un éster alquílico de cadena lineal o
  - 25 ramificado de ácido metacrílico seleccionado del grupo que consiste en estearilo, metacrilato de octadecilo, metacrilato de nonadecilo, metacrilato de eicosilo, metacrilato de henicosisilo, metacrilato de docosisilo, metacrilato de tricosilo, metacrilato de tetracosilo, metacrilato de pentacosilo, metacrilato de hexacosilo, metacrilato de octacosilo, metacrilato de nonacosilo, metacrilato de triacontilo y metacrilato de behenilo y sus mezclas.
7. El método según la reivindicación 1, en el que el componente (A) es metacrilato de laurilo y el componente (B) es metacrilato de behenilo.
8. El método según la reivindicación 1, en el que el componente (ii) está presente en una cantidad de 0,01 -
  - 30 aproximadamente 5 partes en peso de copolímero activo por 100 partes en peso de aceite.