

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 545 531**

51 Int. Cl.:

C08L 53/00 (2006.01)

C10M 177/00 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

C08F 293/00 (2006.01)

C10M 145/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.10.2005 E 05812467 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2015 EP 1833852**

54 Título: **Proceso para preparar composiciones lubricantes**

30 Prioridad:

25.10.2004 US 621745 P

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

11.09.2015

73 Titular/es:

**THE LUBRIZOL CORPORATION (100.0%)
29400 LAKELAND BOULEVARD
WICKLIFFE, OH 44092, US**

72 Inventor/es:

**BAUM, MARINA;
SCHOBER, BART;
DAVIES, MARK;
VISGER, DANIEL y
JOHNSON, JOHN R.**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 545 531 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

Proceso para preparar composiciones lubricantes

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de una composición lubricante que comprende la preparación de un polímero en presencia de un compuesto tiocarbonilo y mezclar el polímero con un aceite de viscosidad lubricante.

10

Antecedentes de la invención

El uso de polímeros como un modificador de la reología (o modificador de la viscosidad) o como un dispersante en una composición de revestimiento y/o un aceite de viscosidad lubricante es bien conocido. Generalmente, los polímeros con propiedades de modificador de la reología tienen un peso molecular promedio en número de 25.000 o superior. Por el contrario, los polímeros con una propiedad dispersante tener un peso molecular promedio en número de menos de 25.000.

15

El uso de un modificador de la viscosidad o dispersante en un aceite de viscosidad lubricante para impartir propiedades viscosimétricas a baja y alta temperatura deseadas y otras propiedades de viscosidad es bien conocido. Ejemplos de un modificador de la viscosidad incluyen un polimetacrilato, poli(éster de anhídrido maleico-co-estireno) o una poliolefina. El rendimiento de un modificador de la viscosidad se determina por un número de factores incluyendo (1) viscosidad equilibrada; (2) estabilidad al cizallamiento; (3) propiedades viscosimétricas a baja temperatura y (4) peso molecular. Si se aumenta el peso molecular de un modificador de la viscosidad lineal convencional, la viscosidad aumenta, mientras que la estabilidad de cizallamiento disminuye y viceversa. A menudo esto conduce a formulaciones que requieren cantidades adicionales de modificador de la viscosidad de peso molecular más bajo. Sin embargo, la presencia de cantidades adicionales de modificador de la viscosidad de peso molecular inferior tiene un efecto perjudicial sobre las propiedades viscosimétricas a baja temperatura.

20

25

La solicitud PCT WO 00/02939 A1 divulga un proceso para la preparación de microgeles y polímeros en estrella. El proceso incluye la polimerización de radicales por transferencia atómica y la polimerización por adición, fragmentación y transferencia de cadena reversible (RAFT). El microgel se forma a partir de un prepolímero que reacciona con un monómero multi-olefínico y el producto formado tiene un peso molecular medio en peso de 10^4 a 10^8 .

30

35

La patente US-6.369.162 (Visger et al.) divulga un proceso de polimerización de radicales libres estabilizado para preparar un polímero radial que contiene al menos 3 brazos poliméricos. Un agente radical libre estabilizado se emplea en el proceso para preservar un sitio de polimerización activo en el extremo del polímero. El proceso incluye además añadir al menos un agente de acoplamiento para reaccionar con el polímero con polimerización de sitio activo en el extremo para formar un polímero radial.

40

45

La solicitud PCT 98/01478 y la patente US-6.642.318 divulga un proceso de polimerización de radicales libres con características vivas que emplean un agente de transferencia de cadena ditio. El proceso controla la polidispersidad y el peso molecular del polímero que se forma. Los polímeros son útiles como aglutinantes en pinturas para automóviles y acabado.

50

55

La patente US-6.596.899 divulga compuestos S,S'-bis-(ácido α -acético α,α -disustituido) -tritiocarbonato como un agente de transferencia de cadena para la polimerización de monómeros de radicales libres. Los compuestos tritiocarbonato son adecuados para la polimerización viva por radicales libres, así como la formación de polímeros telequélidos.

60

65

El documento US 2004/0106732 divulga una composición de resina termoplástica producida mediante la composición de una resina termoplástica o un elastómero con un copolímero de bloques que tiene al menos un bloque de polímero de éster metacrílico y al menos un bloque de polímero de éster acrílico. El copolímero de bloques se prepara mediante un método de polimerización por adición, fragmentación y transferencia de cadena reversible (RAFT) usando un compuesto que contiene un grupo tiocarbonilto como agente de transferencia de cadena.

70

75

El documento EP 1 533 327 divulga un proceso para la producción de homopolímeros y copolímeros por polimerización RAFT en emulsión.

80

85

Los documentos DE 10314776 y US 2006/189490 divulgan una composición de aceite lubricante que tiene un aceite lubricante y al menos un aditivo con propiedades de reducción por fricción. El aditivo es un copolímero de bloques con segmentos hidrófobos y polares, obteniéndose los segmentos hidrófobos mediante un método de polimerización RAFT usando un grupo tiocarbonilto que contiene el compuesto como un agente de transferencia de cadena.

El documento US 5.552.491 divulga un polímero ramificado en estrella que comprende una porción de núcleo y brazos poliméricos. La porción de núcleo se obtiene por polimerización aniónica de al menos un acrilato insaturado o éster de metacrilato de un poliol y los brazos poliméricos se obtienen por polimerización aniónica de al menos un monómero acrílico o metacrílico.

5 Chiefari, J. et al., *Macromolecules* 1998, 31, 5.559-5.562, describe el proceso de polimerización por adición, fragmentación y transferencia de cadena reversible (RAFT). Al igual que el "Handbook of RAFT Polymerisation", editado por Christopher Barner-Kowolik, Copyright 2008 y publicado por Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, en el Capítulo 12, páginas 455 a 456.

10 El documento WO 2006/047398 divulga una composición que comprende

(a) un polímero en estrella que comprende:

15 (i) una porción de núcleo que comprende un monómero, oligómero o polímero (met)acrílico polivalente, del mismo o un monómero, oligómero o polímero no acrílico divinílico polivalente del mismo; y
(ii) al menos dos brazos de éster (met)acrilato de alquilo polimerizado; y

20 (b) un aceite de viscosidad lubricante.

Kyung-Youl Balk et al., *Macromolecules* 2001, 34, 7.629-7.635 divulga la síntesis de una serie de polímeros en forma de estrella con núcleo-funcionalizado de microgel mediante una polimerización de radicales viva catalizada con $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$.

25 Sería ventajoso tener un polímero con al menos una propiedad de polidispersidad reducida, propiedad viscosimétrica modificada a baja temperatura, propiedad viscosimétrica modificada a alta temperatura, estabilidad al cizallamiento modificada y capaz de impartir propiedades dispersantes y/o modificadoras de la viscosidad. La presente invención proporciona un proceso para preparar un polímero con al menos una propiedad de polidispersidad reducida, propiedad viscosimétrica a baja temperatura, propiedad viscosimétrica a alta temperatura, estabilidad al cizallamiento y capaz de impartir dispersantes y/o modificadoras de la viscosidad

30 (2) poner en contacto el polímero de la etapa (1) con un agente de acoplamiento polivalente para formar un polímero en estrella, en el que dicho polímero en estrella se deriva de al menos dos monómeros que comprenden:

35 (a) al menos 50 % en peso de un monómero de (met)acrilato sustituido con alquilo C12 a C15 y
(b) menos de 50 % en peso de un monómero de (met)acrilato de alquilo que contiene 1 a 30 átomos de carbono distinto del monómero de (met)acrilato de alquilo C12 a C15 y
(c) que contiene opcionalmente menos de 20 % en peso de estireno; y
40 (d) que contiene opcionalmente menos de 10 % en peso de metacrilamida de alquilo;

(3) opcionalmente poner en contacto el polímero de la etapa (1) o la etapa (2) con un inhibidor de la polimerización, y

45 (4) mezclar el polímero de la etapa (2) o la etapa (3) con un aceite de viscosidad lubricante para formar una composición lubricante.

La invención proporciona además una composición lubricante que comprende:

50 (i) un polímero en estrella de un proceso de polimerización de radicales controlada por adición, fragmentación y transferencia de cadena reversible, en el que:

(a) al menos 50 % en peso de un monómero de (met)acrilato sustituido con alquilo C12 a C15 y
(b) menos de 50 % en peso de un monómero de (met)acrilato de alquilo que contiene 1 a 30 átomos de carbono distinto del monómero de (met)acrilato de alquilo C12 a C15 y
55 (c) que contiene opcionalmente menos de 20 % en peso de estireno; y
(d) que contiene opcionalmente menos de 10 % en peso de metacrilamida de alquilo; y

(ii) un aceite de viscosidad lubricante.

60 Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona un proceso para preparar una composición lubricante como se describió anteriormente.

65 En una realización de la invención proporciona además un proceso para la preparación de una composición lubricante, que comprende las etapas de:

(1) Poner en contacto:

- (i) un iniciador de radicales libres,
- (ii) un agente de transferencia de cadena que contiene un grupo tio tiocarbonilo y un grupo saliente de radicales libres y
- (iii) un monómero polimerizable por radicales, para formar una cadena de polímero;

en el que el proceso de la etapa (1) es un proceso de polimerización de radicales con características vivas y al menos 50 % de las cadenas de polímero de la etapa (1) contienen un grupo terminal reactivo capaz de reaccionar con un agente de acoplamiento polivalente;

(2) poner en contacto el polímero de la etapa (1) con un agente de acoplamiento polivalente para formar un polímero en estrella, en el que dicho polímero en estrella se deriva de al menos dos monómeros que comprenden:

- (a) al menos 50 % en peso de un monómero de (met)acrilato sustituido con alquilo C12 a C15 y
- (b) menos de 50 % en peso de un monómero de (met)acrilato de alquilo que contiene 1 a 30 átomos de carbono distinto del monómero de (met)acrilato de alquilo C12 a C15 y
- (c) que contiene opcionalmente menos de 20 % en peso de estireno; y
- (d) que contiene opcionalmente menos de 10 % en peso de metacrilamida de alquilo;

(3) opcionalmente poner en contacto el polímero de la etapa (1) o la etapa (2) con un inhibidor de la polimerización, y

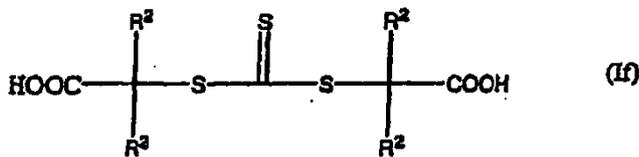
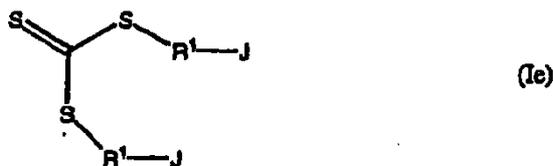
(4) mezclar el polímero de la etapa (2) o la etapa (3) con un aceite de viscosidad lubricante para formar una composición lubricante.

en el que el agente de transferencia de cadena excluye al menos uno de ditiobenzoato de cumilo, un ditiobenzoato o tritiobenzoato, un ditiioftalato o un ditiioacetato.

En una realización, la invención proporciona además un proceso para la preparación de una composición lubricante, que comprende las etapas de:

(1) poner en contacto:

- (i) un iniciador de radicales libres,
- (ii) un agente de transferencia de cadena que contiene un grupo tio tiocarbonilo y un grupo saliente radical libre representado por la fórmula (Ic) o (If):



y en la que R¹ y R² y J se definen a continuación; y

- (iii) un monómero polimerizable por radicales, para formar una cadena de polímero; en el que el proceso de la etapa (1) es un proceso de polimerización de radicales controlada con características vivas y al menos 50 % de las cadenas de polímero de la etapa (1) contiene un grupo terminal reactivo capaz de reaccionar con un agente de acoplamiento polivalente;

(2) poner en contacto el polímero de la etapa (1) con un agente de acoplamiento polivalente para formar un polímero en estrella;

(3) opcionalmente poner en contacto el polímero de la etapa (1) o la etapa (2) con un inhibidor de la polimerización; y

(4) mezclar el polímero de la etapa (2) o la etapa (3) con un aceite de viscosidad lubricante para formar una composición lubricante.

Opcionalmente, el proceso comprende, además, un medio para la polimerización en las etapas (1) y/o (2).

En una realización, el polímero en estrella está libre de un metal alcalino o de silicio y no se prepara por métodos de polimerización aniónica ni por métodos de polimerización de transferencia de grupo.

El proceso para preparar el polímero en una realización es un proceso de polimerización de radicales controlado por adición, fragmentación y transferencia de cadena reversible (denominado en lo sucesivo RAFT) y se cree que tiene características vivas.

Una descripción detallada de la tecnología RAFT y su mecanismo de polimerización se dan en Capítulo 12, páginas 629 a 690 del "Handbook of Radical Polymerisation", Editado por Krzysztof Matyjaszewski y Thomas P. Davis, Copyright 2002 y publicado por John Wiley and Sons Inc (denominado en lo sucesivo "Matyjaszewski et al"). El mecanismo de polimerización RAFT se muestra en la página 664 a 665 en la sección 12.4.4 de Matyjaszewski et al. Otra descripción detallada del mecanismo propuesto se da en la solicitud PCT 98/01478 en la página 8, línea 25 a la página 9, línea 30.

El proceso de polimerización RAFT produce un radical de propagación que forma una cadena de polímero. Al menos el 50 % de las cadenas de polímero de la etapa (1) contienen un grupo terminal reactivo capaz de reaccionar con otros monómeros, tales como el agente de acoplamiento polivalente. En otra realización, al menos 60 % de las cadenas de polímero de la etapa (1) contiene un grupo terminal reactivo y en otra realización al menos 70 % de las cadenas de polímero de la etapa (1) contiene un grupo terminal reactivo. En general, el proceso proporciona un mecanismo para el equilibrado de la cadena y es el responsable de la polimerización que tiene características vivas.

En una realización, el proceso de polimerización es por adición, fragmentación y transferencia de cadena reversible (RAFT) donde los brazos del polímero en estrella se forman primero por el proceso de la etapa (1), seguido de poner en contacto los brazos de la etapa (1) con el agente de acoplamiento polivalente.

En general, el agente de acoplamiento polivalente puede no ser completamente consumido, pero la formación del polímero en estrella es sustancialmente completa cuando se observa que la concentración restante del agente de acoplamiento polivalente no cambia más. Alternativamente, la finalización de la reacción puede determinarse midiendo la cantidad o el tamaño de los polímeros en estrella formados. Esto puede ser determinado por técnicas reológicas conocidas o mediante cromatografía de permeación en gel (GPC).

El proceso de la etapa (1) y/o (2) se lleva a cabo a una temperatura en una realización en el intervalo de 15 °C a 200 °C, en otra realización 35 °C a 180 °C, en otra realización 60 °C a 150 °C y en otra realización 80 °C a 130 °C. El proceso de la etapa (3) se puede llevar a cabo a una temperatura en una realización de 20 °C a 260 °C y en otra realización de 60 °C a 150 °C. El proceso de la etapa (4) se lleva a cabo a una temperatura en una realización en el intervalo de 15 °C a 200 °C, en otra realización de 15 °C a 180 °C, en otra realización de 20 °C a 150 °C y en otra realización de 20 °C a 130 °C.

El proceso de polimerización puede llevarse a cabo como un proceso discontinuo, un proceso semi-discontinuo, un proceso continuo, un proceso de alimentación o un proceso a granel. El proceso puede estar en una emulsión en solución o suspensión.

Se describe una composición lubricante que comprende un polímero en estrella obtenido (u) obtenible) por el proceso descrito anteriormente. El número de brazos de un polímero en estrella puede ser controlado mediante varios parámetros incluyendo la cantidad de material de la Etapa (1) el carácter vivo de esas cadenas, y la cantidad de agente de acoplamiento. Un experto en la técnica apreciará que el aumento de la proporción entre material de la etapa (1) y agente de acoplamiento podría producir polímeros en estrella que tendrían un menor número de brazos, y por lo tanto un menor peso molecular promedio en número. El número de brazos puede ser controlado mediante la modificación de la cantidad de agente de acoplamiento polivalente, aumentando la temperatura de reacción o mediante la adición de iniciador de radicales libres adicional durante la etapa (2). En una realización, el número de brazos en el polímero en estrella obtenido se puede determinar dividiendo el peso molecular del polímero en estrella final por el peso molecular de un brazo, determinado a partir de una alícuota extraída antes del acoplamiento.

En una realización, el brazo del polímero en estrella es un copolímero de tipo AB di-bloque, en otra realización un copolímero de tipo ABA tri-bloque, en otra realización, un polímero de bloques cónico, en otra realización, un polímero de bloque alternante.

El polímero obtenido mediante el proceso descrito anteriormente en una realización es un polímero en estrella con brazos constituidos por bloques y en otra realización un polímero en estrella con brazo hetero. Los copolímeros de bloques se preparan a menudo mediante la adición secuencial de monómeros durante una polimerización controlada. Por ejemplo, el monómero polimerizable por radicales de la etapa (1) anterior, puede incluir dos o más o

tres o más monómeros polimerizables seguido por la adición(es) subsiguiente(s) de otro monómero(s) para preparar los copolímeros de bloques lineales. En la etapa (2) los copolímeros de bloques lineales se acoplarían formando un polímero en estrella con brazos constituidos por bloques. Se entiende que el proceso para fabricar copolímeros de bloques ideales generalmente requiere sustancialmente la totalidad de un primer monómero a ser consumido en la polimerización antes de la adición de un monómero subsiguiente. La adición del monómero subsiguiente antes del consumo del primero, forma un copolímero de bloques cónico. Un copolímero cónico tiene una composición variable a lo largo de la longitud de una cadena de polímero. Por ejemplo, el copolímero cónico estará compuesto en un extremo por un primer monómero relativamente puro y en el otro extremo estará compuesto por un segundo monómero relativamente puro. En el centro de la cadena polimérica es más un gradiente de composición de los dos monómeros. Este copolímero de bloques cónico también puede estar acoplado en la etapa (2) para formar polímeros en estrella con brazos constituidos por bloques.

El polímero en estrella con brazos constituidos por bloques contiene un brazo de polímero derivado de dos o más monómeros donde los monómeros están en el mismo brazo. Una descripción más detallada del polímero en estrella con brazos constituidos por bloques se da en Capítulo 13 (pp. 333-368) de "Anionic polymerisation, Principles and Practical Applications" de Henry Hsieh y Quirk Roderic (Marcel Dekker, Inc., Nueva York, 1996) (en lo sucesivo, Hsieh et al.).

El polímero en estrella o con brazo hetero o "mikto-arm", contiene brazos que pueden variar entre sí ya sea en el peso molecular, composición, o ambos, como se define en Hsieh et al. Por ejemplo, una porción de los brazos de un polímero en estrella dado son de un tipo polimérico y una porción de un segundo tipo polimérico. Combinando porciones de tres o más brazos poliméricos con un agente acoplador se pueden formar polímeros en estrella con brazo hetero más complejos. En una realización se pueden preparar polímeros en estrella con brazo hetero mediante la combinación de varios lotes de polímeros con características vivas antes de la etapa (2).

Generalmente, la duración de la etapa (1) puede ser durante el tiempo suficiente para permitir una alta conversión del monómero polimerizable por radicales en la cadena de polímero antes de poner en contacto con el agente de acoplamiento polivalente. El polímero en estrella a menudo tendrá cantidades reducidas de monómero polimerizable por radicales monovalente incorporado en el núcleo de polímero en estrella. Sin embargo, en una realización se añade el agente de acoplamiento antes del consumo total del monómero. El monómero restante se copolimeriza con el monómero de acoplamiento reduciendo la densidad de reticulación del núcleo. Un polímero en estrella con una densidad de reticulación reducida del núcleo se puede obtener poniendo en contacto el agente de acoplamiento polivalente con el monómero polimerizable por radicales antes de la alta conversión del monómero polimerizable por radicales en la cadena de polímero. Con el propósito de controlar cuando se puede añadir el agente de acoplamiento polivalente, se pueden usar técnicas analíticas conocidas, tales como GPC o IR. El polímero obtenido mediante el proceso descrito anteriormente en una realización es un homopolímero y en otra realización es un copolímero.

La cadena de polímero de la etapa (1) en una realización tiene un peso molecular promedio en peso P_m de 1.000 a 500.000, en otra realización de 5.000 a 300.000 y en otra realización de 10.000 a 100.000. El polímero en estrella de la etapa (2) en una realización tiene un peso molecular promedio en peso P_m de 5.000 a 5.000.000, en otra realización de 10.000 a 600.000, en otra realización de 10.000 a 400.000 y en otra realización de 15.000 a 400.000. En una realización, el P_m oscila de 10.000 a 20.000.

El polímero obtenido mediante el proceso descrito anteriormente de la Etapa (1), en una realización tiene una polidispersidad (PDI, que es P_w/M_n) de menos de 1,5, en otra realización menos de 1,4 y en otra realización menos de 1,3, tal como 1,25 a 1 o 1,2 a 1,1.

En una realización, el polímero en estrella tiene una polidispersidad mayor que 2, en una realización 3 o más, en otra realización 4 o más y en otra realización 5 o más. Un intervalo superior de la polidispersidad puede incluir 30 o 20 o 15 o 10. Ejemplos de intervalos adecuados incluyen de 2 a 30, de 3 a 15 o de 3 a 10.

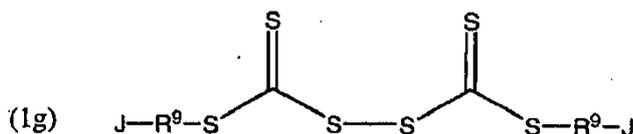
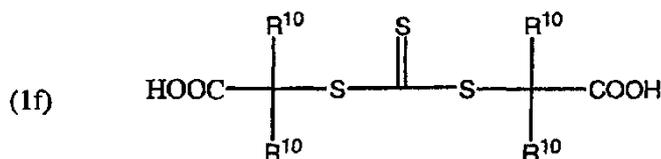
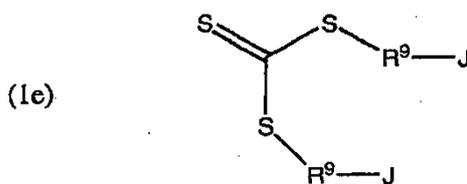
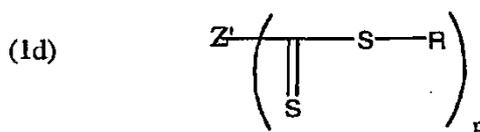
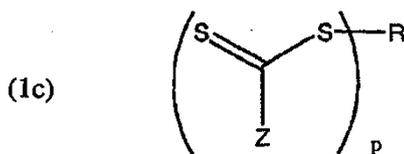
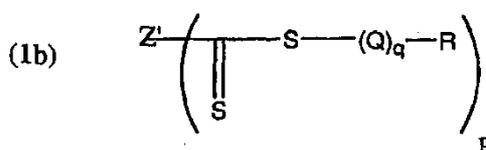
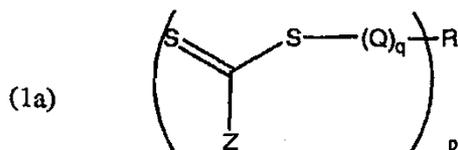
El polímero obtenido después de la etapa (2) a menudo tiene una polidispersidad igual o mayor que 1,5, debido a la presencia de cantidades variables de cadenas de polímero desacopladas de la etapa (1). En una realización, el polímero en estrella de la etapa (2) tiene una polidispersidad de menos de 2. En una realización se cree que dos o más polímeros en estrella se acoplan (también conocido como acoplamiento estrella- estrella) y la polidispersidad es igual o mayor que 2. La polidispersidad de los polímeros en estrella acoplados es parcialmente debida a la presencia de cantidades variables de cadenas de polímero desacopladas de la etapa (1) y/o polímeros en estrella acoplados a estrella-a-estrella de la etapa (2).

La polidispersidad se puede controlar también en una realización mediante la adición del agente de transferencia de cadena antes de la polimerización y en otra realización mediante la adición del agente de transferencia de cadena durante el transcurso de la polimerización.

En una realización, el polímero preparado mediante el proceso descrito en la presente memoria comprende una mezcla de polímeros estrella y lineales. La polidispersidad de dichas mezclas es similar o idéntica a la de los intervalos descritos anteriormente.

5 Agente de transferencia de cadena

Los procesos de polimerización RAFT generalmente emplean un agente de transferencia de cadena que contiene un grupo tio tiocarbonilo. El agente de transferencia de cadena puede tener una constante de transferencia de 0,05 a 10.000 o de 0,1 a 5.000. En una realización, el agente de transferencia de cadena que contiene un grupo tio tiocarbonilo y un grupo saliente radical libre está representado por las fórmulas (1a) a (1g):



en la que

Z es independientemente hidrógeno, un halógeno, tal como cloro, bromo o yodo, un grupo hidrocarbilo o un grupo que contiene un heteroátomo unido directamente al carbono del grupo tiocarbonilo y que contiene un heteroátomo incluyendo oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre;

Z' es independientemente un resto que incluye una cadena de polímero, un grupo hidrocarbilo, un heteroátomo incluyendo oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre que contiene además al menos un átomo de carbono incorporado en un grupo alquilo y/o grupo arilo lineal o ramificado opcionalmente sustituido;

Q es un grupo de conjugación;

q es un número entero de 0 a 10, 0 a 5, 0 a 3 o 0 a 2 o 0, 1 a 10, 1 a 5, 1 a 3 o 1 a 2;

p es un número entero de 1 a 200, 1 a 100, 1 a 50 o de 1 a 10;

J es independientemente un grupo que incluye ciano, halógeno, ácido carboxílico, éster carboxílico y amida o imida carboxílica;

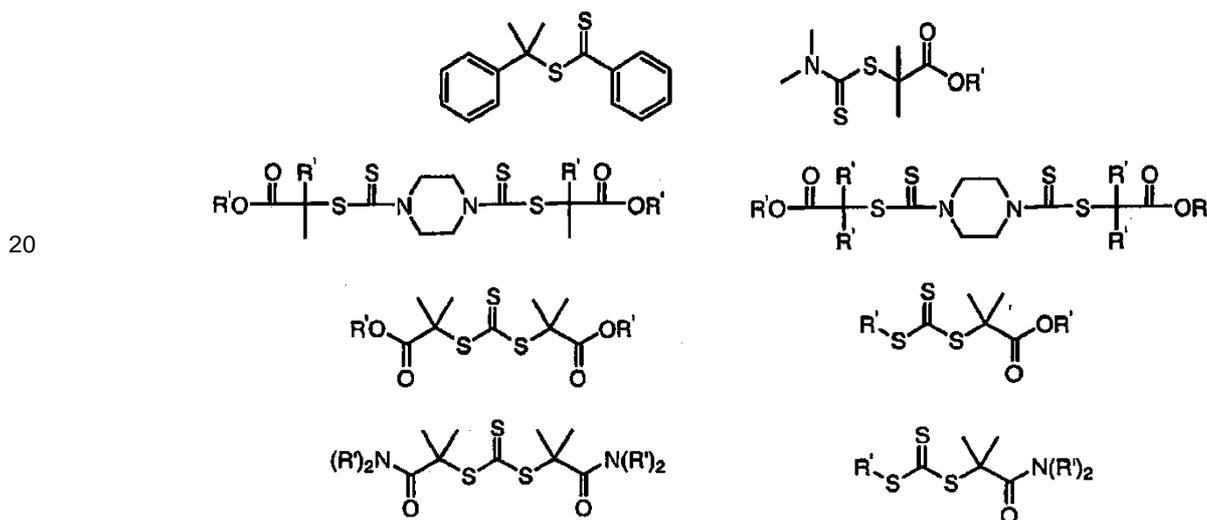
R es un grupo saliente radical libre capaz de iniciar la polimerización de radicales libres;

5 cada R¹ es independientemente un grupo hidrocarbilo que está opcionalmente sustituido con un grupo funcional definido por R²; y

R² es independientemente un grupo ciano, un halógeno, tal como cloro, flúor, yodo o bromo, o un grupo hidrocarbilo tal como un grupo alquilo lineal o ramificado o un grupo arilo, conteniendo dicho grupo hidrocarbilo de 1 a 50, 1 a 20, 1 a 10 o de 1 a 6 átomos de carbono.

10 En una realización, cuando el agente de transferencia de cadena está representado por la fórmula (Ie), un carbono de R¹ está unido directamente al azufre del tioéster, ya que se cree que ayuda a la estabilización de un radical resultante. En una realización, dicho carbono es un carbono sustituido con trialquilo, tal como un carbono gem-dimetilo. En otra realización dicho carbono es parte de un grupo ciano o aromático sustituido, independiente de J.

15 En una realización, un agente de transferencia de cadena de éster ditio está representado por:



en la que R' es como se ha definido anteriormente como R, R¹ o R².

30 Se utilizan preferentemente tritiocarbonatos (-SC(=S)-S-), por ejemplo, estructuras 1f o 1g, o donde Z es un compuesto que contiene azufre en estructuras la o 1c o Z' es un compuesto que contiene azufre en las estructuras o 1b o 1d. Los grupos salientes radical libre R o R⁹, deberían estabilizar un radical libre. Se prefiere además grupos de carbono terciario, tales como la sustitución de dimetilo geminal de un grupo alquilo. El grupo alquilo puede contener, además, la sustitución con grupos carboxi tales como funcionalidades ácido carboxílico, éster o amida.

35 En una realización, el grupo comprende además un grupo -SC(=S)- con un grupo dimetilo geminal unido directamente al azufre. En una realización en la que al menos uno de los grupos R contiene un resto gem dimetilo unido directamente al azufre. En una realización, el grupo(s) R que contiene los grupos gem dimetilo contiene además un grupo carboxi.

40 Ejemplos de un agente de transferencia de cadena adecuados derivados de las fórmulas (Ia) a (Id) incluyen los divulgados en la columna 28, línea 50 a la columna 37, línea 20 de la patente US-6.642.318. Ejemplos de compuestos específicos incluyen 1-(2-pirrolidona)carboditioato de bencilo, (1,2-bencenedicarboximido)carboditioato de bencilo, 1-pirrolcarboditioato de 2-cianoprop-2-ilo, 1-pirrolcarboditioato de 2-cianobut-2-ilo, 1-imidazolcarboditioato de bencilo, N,N-dimetil-S-(2-cianoprop-2-il)ditiocarbamato, N,N-diethyl ditiocarbamato de S-bencilo, 1-(2-pirrolidona)carboditioato de cianometilo, ditiobenzoato de cumilo, N,N-diethyl-S-(2-etoxicarbonilprop-2-il)ditiocarbamato, O-etil-S-(1-feniletil)xantato, S-(2-(etoxicarbonil)prop-2-il)xantato de O-etilo, S-(2-cianoprop-2-il) xantato de O-etilo, S-cianometilo xantato de O-etilo, S-bencil xantato de O-fenilo, S-bencil xantato de O-pentafluorofenilo, 3-benciltio-5,5-dimetilciclohex-2-eno-1-tiona o 3,3-di(benciltio)prop-2-eneditioato de bencilo.

50 Ejemplos de un agente de transferencia de cadena derivados de fórmula (Ie) o (If) incluyen s,s'-bis-(α"-ácido acético α,α'-disustituido)-tritiocarbonato, s,s'-bis-(α"-ácido acético α,α'-disustituido)-tritiocarbonato o s-alquil-s'-(-α"-ácido acético α,α'-disustituido)-tritiocarbonatos. Una descripción más detallada se enseña en la columna 2, líneas 38-64 y ejemplos 1-3 de la patente US-6.596.899.

Una descripción más detallada de los ejemplos adecuados del agente de transferencia de cadena éster ditio de la invención se enseña en la página 24, línea 32 a la página 26, línea 9 y los ejemplos 1-18 de la solicitud PCT 98/01478. Los ejemplos incluyen ácido ditiobenzoico, ácido 4-cloroditiobenzoico, ditiobenzoato de bencilo, ditiobenzoato de 1-feniletilo, ditiobenzoato de 2-fenilprop-2-ilo, ditiobenzoato de 1-acetoxietilo, hexakis(tiobenzoiltiometil)benceno, 1,4-bis(tiobenzoiltiometil)benceno, 1,2,4,5-tetrakis (tiobenzoiltiometil)benceno, 1,4-bis-(2-(tiobenzoiltio)prop-2-il)benceno, 1-(4-metoxifenil) ditiobenzoato, ditioacetato de bencilo, ditioacetato de etoxicarbonilmetilo, ditiobenzoato de 2-(etoxicarbonil)prop-2-ilo, ditiobenzoato de 2,4,4-trimetilpent-2-ilo, ditiobenzoato de 2-(4-clorofenil)prop-2-ilo, ditiobenzoato de 3-vinilbencilo, ditiobenzoato de 4-vinilbencilo, dietoxifosfinilditioformatio de S-bencilo, tritiooperbenzoato de terc-butilo, 4- cloroditiobenzoato de 2-fenilprop-2-ilo, ditionaftalato de 2-fenilprop-2-ilo, ditiobenzoato de ácido 4-cianopentanoico, tetratiotereftalato de dibencilo, tritiocarbonato de dibencilo, ditiobenzoato de carboximetilcelulosa o poli(óxido de etileno) con grupo terminal ditiobenzoato.

En una realización, el agente de transferencia de cadena de éster ditio se utiliza solo y en otra realización se utiliza una mezcla de agentes de transferencia de cadena ditio éster.

La cantidad del agente de transferencia de cadena presente en la invención en una realización es de 0,001 a 0,10 moles por mol de monómero, en otra realización de 0,001 a 0,05 moles por mol de monómero y en aún otra realización de 0,001 a 0,01 o 0,03 moles por mol de monómero. Los ejemplos de la cantidad de agente de transferencia de cadena que está presente incluyen 0,002 a 0,006, de 0,003 a 0,008 o de 0,003 a 0,005 moles por mol de monómero.

Iniciador de radicales libres

El iniciador de radicales libres de la invención es conocido e incluye compuestos de peróxido, peróxidos, hidroperóxidos y compuestos azoicos que se descomponen térmicamente para proporcionar radicales libres. Otros ejemplos adecuados se describen en J. Brandrup and E. H. Immergut, Editor, "Polymer Handbook", segunda edición, John Wiley and Sons, Nueva York (1975), páginas II-1 a II-40. Ejemplos de un iniciador de radicales libres incluyen los derivados de un reactivo generador de radicales libres y los ejemplos incluyen peróxido de benzoilo, perbenzoato de t-butilo, metacloroperbenzoato de t-butilo, peróxido de t-butilo, sec-butilperoxidicarbonato, azobisisobutironitrilo, peróxido de t-butilo, hidroperóxido de t-butilo, peróxido de t-amilo, peróxido de cumilo, peroctoato de t-butilo, m-cloroperbenzoato de t-butilo, azobisisovaleronitrilo o mezclas de los mismos. En una realización, el reactivo generador de radicales libres es peróxido de t-butilo, hidroperóxido de t-butilo, peróxido de t-amilo, peróxido de cumilo, peroctoato de t-butilo, m-cloroperbenzoato de t-butilo, azobisisovaleronitrilo o mezclas de los mismos. Iniciadores de radicales libres comercialmente disponibles incluyen Trigonox™-21 de Ciba Specialty Chemicals.

El iniciador de radicales libres está presente en una realización de 0,01 a 10 por ciento en peso basado en el peso total de los monómeros de la etapa (1) (iii) y en otra realización de 0,05 a 2 por ciento en peso basado en el peso total de la monómeros de la etapa (1) (iii). La relación molar entre el iniciador de radicales libres y el agente de transferencia de cadena éster ditio está en una realización de 0,2 a 2:1, en otra realización de 0,8:1 a 1,2:1 y en otra realización más de 1,1 a 1,2:1, por ejemplo, 0,8-0,9:1. En otras realizaciones, la relación molar entre el iniciador de radicales libres y el agente de transferencia de cadena éster ditio oscila de 0,05 a 1:1, o de 0,2:1 a 0,8: 1, o de 0,3 a 0,5:1.

Monómero polimerizable por radicales

El monómero polimerizable por radicales incluye monómeros (met)acrílicos, monómeros que contienen nitrógeno, anhídridos insaturados o monómeros aromáticos de vinilo.

Tal como se usa en la presente memoria el término "monómero (met)acrílico" incluye ácido acrílico, un éster de ácido acrílico, una acrilamida, un acrilonitrilo, un ácido metacrílico, un éster de ácido metacrílico, una metacrilamida y un metacrilonitrilo. En una realización, el monómero (met)acrílico es un ácido (met)acrílico, un éster de ácido (met)acrílico, (met)acrilamida o (met)acrilonitrilo. En una realización, el monómero (met)acrílico es un éster (met)acrilato derivado de un ácido (met)acrílico (a menudo referido como un metacrilato) o un éster de ácido acrílico (a menudo referido como un acrilato).

Para el éster de un monómero (met)acrílico en una realización el número de átomos de carbono presente en la porción derivada de alcohol del grupo éster es de 1 a 50, en otra realización de 2 a 30, en otra realización de 6 a 26 y otra realización más de 8 a 18. El éster de un monómero (met)acrílico está a menudo disponible comercialmente como una mezcla con la porción de derivado de alcohol del grupo éster que contiene de 8 a 10 átomos de carbono, de 12 a 15 átomos de carbono o de 16 a 18 átomos de carbono.

Ejemplos de un éster (met)acrilato se pueden derivar de alcoholes saturados, tales como metilmetacrilato, butimetacrilato, 2-etilhexil(met)acrilato, octil(met)acrilato, nonil(met)acrilato, isoocil(met)acrilato, isononil(met)acrilato, 2-terc-butilheptil (met)acrilato, 3-isopropilheptil(met)acrilato, decil(met)acrilato, undecil(met)acrilato, 5-metilundecil(met)acrilato, dodecil(met)acrilato, 2-metildodecil(met)acrilato, tridecil (met)acrilato, 5-

metiltridecil(met)acrilato, tetradecil(met)acrilato, pentadecil(met)acrilato, hexadecil(met)acrilato, 2-metilhexadecil(met)acrilato, heptadecil(met)acrilato, 5-isopropilheptadecil(met)acrilato, 4-terc-butilheptadecil(met)acrilato, 5-etilheptadecil(met)acrilato, 3-isopropilheptadecil(met)acrilato, octadecil(met)acrilato, nonadecil(met)acrilato, eicosil(met)acrilato, cetileicosil(met)acrilato, estearileicosil(met)acrilato, docosil(met)acrilato y/o eicosiltetracontil(met); (met)acrilatos derivados de alcoholes insaturados, tales como oleil(met)acrilato; cicloalquil(met)acrilatos, tales como 3-vinil-2-butilciclohexil(met)acrilato o bornil(met)acrilato.

Los compuestos éster con los grupos alcohol de cadena larga se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de un (met)acrilato con alcoholes grasos de cadena larga, en la que, por lo general, se obtiene la reacción de una mezcla de ésteres tales como (met)acrilato con grupos alcohol de diversas longitudes de cadena. Estos alcoholes grasos incluyen Oxo Alcohol® 7911, Oxo Alcohol® 7900 y Oxo Alcohol® 1100 de Monsanto; Alphanol® 79 de ICI; Nafol® 1620, Alfol® 610 y Alfol® 810 de Condea; Epal® 610 y Epal® 810 de Ethyl Corporation; Linevol® 79, Linevol® 911 y Dobanol® 25 L de Shell AG; Lial® 125 de Condea Augusta (hoy Sasol), Milán; Dehydad® y Lorol® de Henkel KGaA (ahora Cognis), así como Linopol® 7-11 y Acropol® 91 de UGINE Kuhlmann.

El monómero aromático de vinilo incluye estireno, estireno sustituido y mezclas de los mismos. Monómeros de estireno sustituidos incluyen grupos funcionales tales como grupos hidrocarbilo, halo, amino, alcoxi, carboxi, hidroxilo, sulfonilo o mezclas de los mismos. Los grupos funcionales incluyen los situados en las posiciones orto, meta o para respecto al grupo vinilo en el monómero aromático, siendo los grupos funcionales que se encuentran en la posición orto o para especialmente útiles. En una realización, los grupos funcionales se encuentran en la posición para. Los grupos funcionales alcoxi pueden contener de 1 a 10 átomos de carbono, en una realización de 1 a 8 átomos de carbono, en otra realización de 1 a 6 átomos de carbono y en otra realización más de 1 a 4 átomos de carbono. Los grupos alcoxi funcionales que contienen de 1 a 4 átomos de carbono se denominan grupos alcoxi inferior.

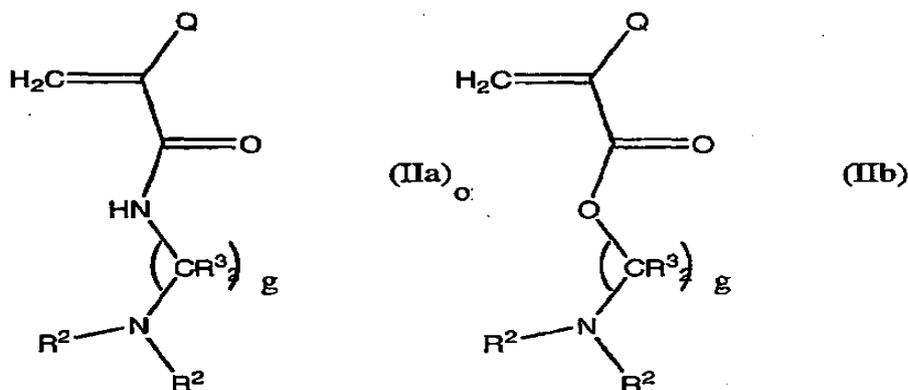
El grupo hidrocarbilo de un monómero de estireno sustituido en una realización contiene de 1 a 30 átomos de carbono, en otra realización de 1 a 20 átomos de carbono, en otra realización de 1 a 15 átomos de carbono y en otra realización de 1 a 10 átomos de carbono. Ejemplos de un estireno sustituido adecuado que contiene un grupo hidrocarbilo incluyen alfa-metilestireno, para-metilestireno (a menudo denominado como tolueno de vinilo), para-terc-butil-estireno, alfa-etilestireno, para-alcoxi inferior estireno y mezclas de los mismos.

Funcionalización con compuesto que contiene nitrógeno

En una realización, el polímero se hace reaccionar adicionalmente con un compuesto que contiene nitrógeno, tal como un monómero que contiene nitrógeno o una amina o amida que no sea un monómero que contiene nitrógeno para formar un dispersante. Ejemplos de una amina adecuados incluyen una amina sustituida con un amino hidrocarbilo, tal como 4-aminodifenilamina, una morfolina sustituida con hidrocarbilo, tal como 4-(3-aminopropil)morfolina o 4-(2-aminoetil)morfolina y un monómero que contiene nitrógeno incluye amida (met)acrílica o dialquil amino alquil (met)acrilato, tal como un dimetil amino alquil (met)acrilato. En una realización, el grupo alquilo del dimetil amino alquil (met)acrilato es propilo y en otra realización es etilo.

La amida de un monómero (met)acrílico incluye una acrilamida o una metacrilamida tal como una acrilamida sustituida con hidrocarbilo o una metacrilamida sustituida con hidrocarbilo. En una realización, el número de átomos de carbono presente en el grupo hidrocarbilo es de 1 a 40, en otra realización de 1 a 20, en otra realización de 2 a 16 y en otra realización más de 2 a 8.

En una realización, la acrilamida sustituida con hidrocarbilo o una metacrilamida sustituida con hidrocarbilo o monómero de (met)acrilato de fórmula (IIa) o (IIb), respectivamente:



en la que

Q es hidrógeno o metilo, y en una realización Q es metilo;

cada R³ es independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 8 o de 1 a 4 átomos de carbono;
 cada R⁴ es independientemente un grupo hidrógeno o hidrocarbilo que contiene de 1 a 2 átomos de carbono, y en una realización, cada R³ es hidrógeno; y
 g es un número entero de 1 a 6 o 1 a 3.

Ejemplos de un monómero que contiene nitrógeno adecuado o una acrilamida sustituida con hidrocarbilo o una metacrilamida sustituida con hidrocarbilo incluyen vinil piridina, N-vinilimidazol, N-vinil pirrolidinona, y N-vinil caprolactama, acrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, dimetilaminobutilacrilamida, dimetilaminopropilmetacrilato, dimetilaminopropilacrilamida, dimetilaminopropil metacrilamida, dimetilaminoetilacrilamida o mezclas de los mismos.

El monómero polimerizable por radicales de un agente de acilación distinto al monómero (met)acrílico incluye ácido o anhídrido maleico, un ácido fumárico, un ácido itacónico o un anhídrido o mezclas de los mismos.

En una realización, el polímero se injerta además con agente acilante y una amina para formar un dispersante modificador de viscosidad (a menudo referido como DVM), así denominado, debido a que presenta propiedades tanto dispersantes como de modificador de la viscosidad.

En una realización, el monómero (met)acrílico polivalente es un éster acrilato o metacrilato de un poliol o una metacrilamida de una poliamina.

En una realización, el monómero (met)acrílico usado para preparar el polímero contiene un grupo éster de alquilo que contiene de 10 a 15 átomos de carbono presente en el polímero en estrella, en una realización es de al menos 50 % de los grupos alquilo, en otra realización es al menos 60 % de los grupos alquilo, en otra realización al menos 70 % de los grupos alquilo y en otra realización al menos 80 % de los grupos alquilo.

Agente de acoplamiento polivalente

La invención incluye un agente de acoplamiento polivalente o mezclas de los mismos. El agente de acoplamiento polivalente de la invención incluye los de la fórmula general;



donde

Y es una funcionalidad capaz de reaccionar covalentemente con un radical alquilo o un radical centrado en oxígeno;
 W es un grupo hidrocarbilo; y
 n = 3 o más o 4 o más.

En una realización Y es un sitio reactivo de olefina. En una realización, el agente de acoplamiento polivalente es un monómero polifuncional (o monómero reticulante). Los ejemplos incluyen un monómero (met)acrílico polivalente o un monómero no acrílico divinil polivalente.

En una realización, el monómero no acrílico divinil polivalente es un divinilbenceno. En una realización, el monómero (met)acrílico polivalente es un éster acrilato o metacrilato de un poliol o una poliamina tal como una amida de una poliamina, por ejemplo, una metacrilamida o una acrilamida de una poliamina. En una realización, el monómero (met)acrílico polivalente es un poliol de ácido acrílico o metacrílico o un producto de condensación de una poliamina.

El poliol en una realización contiene de 2 a 20 átomos de carbono, en otra realización de 3 a 15 átomos de carbono y en otra realización de 4 a 12 átomos de carbono y el número de grupos hidroxilo presentes en una realización es de 2 a 10, en otra realización de 2 a 4 y en otra realización 2. Ejemplos de polioles incluyen etilenglicol, poli(etilenglicoles), alcanodiolos tales como 1,6-hexaneno diol, por ejemplo, o trioles tales como trimetilolpropano, trimetilolpropanos oligomerizados, tales como materiales Boltorn® vendidos por Perstorp Polyols. Ejemplos de una poliamina incluyen polialquilenpoliaminas, tales como, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina y mezclas de las mismas.

Ejemplos del monómero (met)acrílico insaturado polivalente incluyen diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, diacrilato de glicerol, triacrilato de glicerol, hexaacrilato de manitol, diacrilato de 4-ciclohexanodiol, dimetacrilato de 1,4-bencenodiol, tetraacrilato de pentaeritritol, diacrilato de 1,3-propanodiol, dimetacrilato de 1,5-pentanodiol, bis-acrilatos y metacrilatos de polietilenglicoles de peso molecular 200-4000, diacrilato de policaprolactonadiol, triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de 1,1,1-trimetilolpropano, diacrilato de pentaeritritol, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, diacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, trimetacrilato de 1,1,1-trimetilolpropano, diacrilato de hexametilenediol o dimetacrilato hexametilenediol o una alquilen bis-(met)acrilamida.

La cantidad de agente de acoplamiento polivalente puede ser una cantidad adecuada para proporcionar el acoplamiento del polímero preparado previamente como brazos sobre un núcleo que comprende el agente de acoplamiento en forma monomérica, oligomérica o polimérica, para proporcionar un polímero en estrella. Como se describió anteriormente, las cantidades adecuadas pueden ser determinadas fácilmente por el experto en la técnica con experimentación mínima, a pesar de que pueden estar involucradas varias variables. Por ejemplo, si se emplea una cantidad excesiva de agente de acoplamiento, o si en el sistema queda una cantidad excesiva de monómero sin reaccionar procedente de la formación de los brazos poliméricos, se puede producir la reticulación en lugar de la formación de la estrella. Generalmente, la relación molar entre los brazos poliméricos y el agente de acoplamiento puede ser de 50:1 a 1,5:1 (o 1:1), o de 30:1 a 2:1, o de 10:1 a 3:1, o de 7:1 a 4:1, o de 4:1 a 1:1. En otras realizaciones, la relación molar entre los brazos de polímero y el agente de acoplamiento puede ser de 50:1 a 0,5:1, o de 30:1 a 1:1, o de 7:1 a 2:1. La relación deseada también se puede ajustar para tener en cuenta la longitud de los brazos, los brazos más largos a veces toleran o requieren más agente de acoplamiento que los brazos más cortos. Generalmente, el material preparado es soluble en un aceite de viscosidad lubricante.

Inhibidor de la polimerización opcional

En una realización de la invención, el proceso comprende la adición de un inhibidor de la polimerización. El inhibidor retarda o detiene otras reacciones de radicales. Esto es útil para limitar la cantidad de acoplamiento de estrella a estrella u otras reacciones que pueden ocurrir después de que se prepare el material deseado. Los ejemplos de un inhibidor de la polimerización incluyen hidroquinona monometil éter o derivados de la misma. Otros tipos conocidos de inhibidores de la polimerización incluyen aminas de diarilo, olefinas de azufre-acopladas o fenoles impedidos.

Medio opcional para polimerización

La invención incluye opcionalmente un medio para la polimerización. Alternativamente, la polimerización puede llevarse a cabo en ausencia sustancial del medio, es decir, una mezcla de reacción pura de un iniciador de radicales libres, un agente de transferencia de cadena éster ditio y un monómero polimerizable por radicales.

Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "ausencia sustancial" significa que el medio para la polimerización está presente en una realización en menos de 5 % en peso de la cantidad de monómero presente, en otra realización menos de 2 % en peso de la cantidad de monómero presente, en otra realización menos de 0,5 % en peso de la cantidad de monómero presente y en otra realización al 0 % en peso de la cantidad de monómero presente.

El medio para la polimerización es uno en el que los reactivos son generalmente solubles, a menudo un diluyente orgánico normalmente líquido sustancialmente inerte. Los ejemplos incluyen un aceite de viscosidad lubricante tal como un aceite con un bajo contenido de halógeno o un compuesto aromático de alquilo tal como tolueno, xileno y naftaleno. Se evitan preferiblemente los disolventes que transfieren fácilmente átomos de hidrógeno en condiciones de radicales. Los productos son preferiblemente solubles en el medio de reacción. En varias realizaciones, el medio para la polimerización tiene un contenido de azufre que va de 0 ppm a 3000 ppm, o de 1 ppm a 2000 ppm o de 10 ppm a 1000 ppm.

En una realización, el polímero preparado mediante la etapa (2) comprende brazos poliméricos de:

- (a) un grupo éster de alquilo que contiene de 10 a 15 átomos de carbono presente en al menos 50 % a 100 % de los grupos alquilo;
- (b) un grupo alquilo de éster de alquilo que contiene de 6 a 9 átomos de carbono presente en 0 % a 20 %, 30 % o 40 % de los grupos alquilo;
- (c) un grupo alquilo de éster de alquilo que contiene de 1 a 5 átomos de carbono presente en 0 % a 18 % o 20 % o 30 % de los grupos alquilo;
- (d) un grupo éster de alquilo que contiene de 16 a 30 (o 16 a 18) átomos de carbono presente en 0 % a 2 % de los grupos alquilo; y
- (e) un monómero que contienen nitrógeno presente en 0 % en peso a 10 % en peso de los brazos poliméricos.

En una realización, el polímero preparado mediante la etapa (2) comprende brazos poliméricos de:

- (a) un grupo éster de alquilo que contiene de 10 a 18 átomos de carbono presente en al menos 50 % a 100 % de los grupos alquilo;
- (b) un grupo alquilo de éster de alquilo que contiene de 6 a 9 átomos de carbono presente en 0 % a 20 %, 30 % o 40 % de los grupos alquilo;
- (c) un grupo alquilo de éster de alquilo que contiene de 1 a 5 átomos de carbono presente en 0 % a 18 % o 20 % o 30 % de los grupos alquilo;
- (d) un grupo éster de alquilo que contiene de 19 a 30 átomos de carbono presente en 0 % a 2 % de los grupos alquilo; y
- (e) un monómero que contiene nitrógeno presente en 0 % en peso a 10 % en peso de los brazos poliméricos.

Aceite de viscosidad lubricante

5 La composición de aceite lubricante incluye aceites naturales o sintéticos de viscosidad lubricante, aceite derivado de hidrocrackeo, hidrogenación, hidroacabado y aceites sin refinar, aceites refinados y re-refinados y mezclas de los mismos.

10 Los aceites naturales incluyen aceites animales, aceites vegetales, aceites minerales y mezclas de los mismos. Los aceites sintéticos incluyen aceites de hidrocarburos, aceites a base de silicio y ésteres líquidos de ácidos que contienen fósforo. Los aceites sintéticos pueden ser producidos mediante el procedimiento sintético de Fischer-Tropsch como líquido, así como otros aceites de gas a líquido. En una realización, la composición polimérica de la presente invención es útil cuando se emplea en un aceite-gas a líquido. A menudo los hidrocarburos o ceras Fischer-Tropsch pueden estar hidroisomerizadas.

15 Los aceites de viscosidad lubricante también se pueden definir como se especifica en las Directrices Intercambiabilidad del Petróleo Base del Instituto Americano del Petróleo (API). En una realización el aceite de viscosidad lubricante comprende un grupo API I, II, III, IV, V, VI o mezclas de los mismos, y en otra realización el Grupo API I, II, III o mezclas de los mismos. Si el aceite de viscosidad lubricante es un aceite del Grupo API II, III, IV, V o VI, puede estar presente un aceite del Grupo API I hasta un 40 % en peso y en otra realización, hasta un
20 máximo del 5 % en peso del aceite lubricante.

25 El aceite de viscosidad lubricante en una realización está presente del 15 % en peso al 99,9 % en peso de la composición, en otra realización del 30 % en peso al 98,9 % en peso de la composición, en otra realización del 40 % en peso al 97,9 % en peso de la composición y en otra realización de 50 % en peso al 94,5 % en peso de la composición.

Composiciones lubricantes de la invención

30 La invención proporciona además una composición lubricante que comprende:

(i) un polímero en estrella de un proceso de polimerización de radicales controlada por adición, fragmentación y transferencia de cadena reversible, en el que:

- 35 (a) al menos 50 % en peso de un monómero de (met)acrilato sustituido con alquilo C12 a C15 y
 (b) menos de 50 % en peso de un monómero de (met)acrilato de alquilo que contiene 1 a 30 átomos de carbono distinto del monómero de (met)acrilato de alquilo C12 a C15 y
 (c) que contiene opcionalmente menos de 20 % en peso de estireno; y
 (d) que contiene opcionalmente menos de 10 % en peso de metacrilamida de alquilo; y

40 (ii) un aceite de viscosidad lubricante.

45 Se describe una composición que comprende un polímero que contiene un (met)acrilato lineal o estireno. En una realización, la invención proporciona además una composición que comprende un polímero en estrella (met)acrilato que contiene 7 o más brazos, en otra realización 8 o más brazos, en otra realización 10 o más brazos, en otra
 50 realización 12 o más brazos y en otra realización 16 o más brazos. El número de brazos presentes en el polímero en estrella (met)acrilato en una realización es menos de 200, en otra realización de menos de 100, en otra realización menos de 40, en otra realización menos de 30 y en otra realización menos de 20. Los ejemplos de intervalos adecuados para el número de brazos presentes en el polímero en estrella incluyen 3 a 50, 3 a 25, 3 a 15, 3 a 30, 10 a 50 o 12 a 40.

55 El proceso de la invención prepara un polímero que comprende un polímero en estrella derivado de al menos dos monómeros que comprenden:

- (a) al menos 50 % en peso de un monómero de (met)acrilato sustituido con alquilo C12 a C15 y
 (b) menos de 50 % en peso de un monómero de (met)acrilato de alquilo que contiene 1 a 30 átomos de carbono distinto del monómero de (met)acrilato de alquilo C12 a C15 y
 (c) opcionalmente menos de 20 % en peso de estireno; y
 (d) opcionalmente menos de 10 % en peso de metacrilamida de alquilo

60 En una realización, el polímero en estrella (met)acrilato está libre de al menos uno de un dieno conjugado hidrogenado, un fumarato de dialquilo, un N-alquilmaleimida y un N-arilmaleimida.

Otros aditivos de rendimiento

65 La composición de la invención opcionalmente incluye además al menos otro aditivo de rendimiento. Los otros aditivos de rendimiento incluyen desactivadores de metales, detergentes, dispersantes, modificadores de la

viscosidad, modificadores de fricción, modificadores de viscosidad dispersante, agentes de presión extrema, agentes antidesgaste, antioxidantes, inhibidores de corrosión, inhibidores de espuma, desemulsionantes, depresores del punto de fluidez, agentes de hinchado sellantes y mezclas de los mismos.

5 La cantidad total combinada de los otros aditivos de rendimiento presente en base sin aceite varía del 0 % en peso al 25 % en peso, en una realización del 0,01 % en peso al 20 % en peso, en otra realización del 0,1 % en peso al 15 % en peso y en otra realización más del 0,5 % en peso al 10 % en peso de la composición. Aunque uno o más de los otros aditivos de rendimiento pueden estar presentes, es frecuente que los otros aditivos de rendimiento estén presentes en diferentes cantidades relativas entre sí.

10 Los antioxidantes incluyen un ditiocarbamato de molibdeno, una olefina sulfurada, un fenol impedido, una difenilamina; los detergentes incluyen sales básicas de metales alcalinos, alcalino-térreos y de transición, newtonianas o no newtonianas, neutras o hiperalkalinizadas con uno o más de un fenato, un fenato sulfurizado, un sulfonato, un ácido carboxílico, un ácido de fósforo, un ácido monodifosfórico y/o ditioposfórico, una saligenina, un alquilalcalilato, un salixarato y los dispersantes incluyen alquencil succinimidas de cadena larga sustituidas en N, así como versiones tratadas posteriormente de las mismas; los dispersantes post-tratados incluyen aquellos por reacción con urea, tiourea, dimercaptotiadiazoles, disulfuro de carbono, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, anhídridos succínicos sustituidos con hidrocarburos, nitrilos, epóxidos, compuestos de boro, y compuestos de fósforo.

20 Agentes antidesgaste incluyen compuestos, tales como tiofosfatos de metal, especialmente dialquilditioposfatos de zinc, ésteres de ácido fosfórico o sal del mismo, fosfitos; y ésteres de ácidos carboxílicos que contienen fósforo, éteres, y amidas; agentes contra el rayado que incluyen sulfuros y polisulfuros orgánicos, tales como bencil disulfuro, bis-(clorobencil) disulfuro, dibutilo tetrasulfuro, di-butil terciario polisulfuro, di-terc-butilsulfuro, aductos Diels-Alder sulfurados o alquil sulfenil N'N-dialquil ditiocarbamatos y agentes de presión extrema (EP), incluyendo cera clorada, sulfuros y polisulfuros orgánicos, tales como bencildisulfuro, bis-(clorobencil) disulfuro, dibutil tetrasulfuro, éster metílico de ácido oleico sulfurado, alquilfenol sulfurado, dipenteno sulfurado, terpeno sulfurado y aductos Diels-Alder sulfurados. En la composición de la invención también se pueden usar hidrocarburos fosfosulfurados, tiocarbamatos de metal, tales como dioctilditiocarbamato de zinc y diácido heptilfenol de bario.

30 Adicionalmente, la composición preparada por la invención también puede incluir modificadores de la fricción incluyendo aminas grasas, ésteres tales como ésteres de glicerol borados, fosfitos grasos, amidas de ácidos grasos, epóxidos grasos, epóxidos grasos borados, aminas grasas alcoxiladas, aminas grasas alcoxiladas boradas, sales metálicas de ácidos grasos grasos, imidazolin grasas, productos de condensación de ácidos carboxílicos y polialquilen-poliaminas, sales amina de ácidos alquilfosfóricos; modificadores de la viscosidad que incluyen copolímeros hidrogenados de estireno-butadieno, polímeros de etileno-propileno, poliisobutenos, polímeros de estireno-isopreno hidrogenados, polímeros de isopreno hidrogenados, ésteres de ácido de polimetacrilato, ésteres de ácido poliacrilato, polialquil estirenos, copolímeros de alquencil aril dieno conjugado, poliolefinas, polialquilmetacrilatos y ésteres de copolímeros de anhídrido maleico-estireno y modificadores de la viscosidad dispersante (a menudo denominados como DVM) incluyen poliolefinas funcionalizadas, por ejemplo, copolímeros de etileno-propileno que se han funcionalizado con el producto de reacción de anhídrido maleico y una amina, un polimetacrilato funcionalizado con una amina, o copolímeros de estireno-anhídrido maleico esterificados reaccionados con una amina.

45 En la composición de la invención también se pueden utilizar otros aditivos de rendimiento, tales como inhibidores de la corrosión incluyendo octanoato de octilamina, productos de condensación de ácido o anhídrido dodecenil succínico y un ácido graso tal como ácido oleico con una poliamina; desactivadores de metales, incluyendo los derivados de benzotriazoles, 1,2,4-triazoles, benzimidazoles, 2-alquilditiobenzimidazoles o 2-alquilditiobenzotiazoles; inhibidores de la espuma, incluyendo copolímeros de acrilato de etilo y 2-etilhexilacrilato y opcionalmente acetato de vinilo; desemulsionantes incluyendo fosfatos de trialquilo, polietilenglicoles, poli(óxidos de etileno), poli(óxidos de propileno) y polímeros de (óxido de etileno-óxido de propileno); depresores del punto de vertido, incluyendo ésteres de anhídrido maleico-estireno, polimetacrilatos, poliacrilatos o poliacrilamidas y agentes hinchantes de sellado, incluyendo Exxon Necton-37™ (FN 1380) y Exxon Mineral Oil Seal (FN 3200) también se pueden utilizar en la composición de la invención.

55 Aplicación Industrial

60 La invención es útil para una variedad de aplicaciones para la producción de polímeros en estrella mediante el proceso descrito anteriormente. El uso de la composición descrita anteriormente, por ejemplo, en un fluido de transmisión, un aceite de engranaje, un fluido hidráulico o un lubricante del motor de combustión interna, para impartir al menos una propiedad que comprenda baja temperatura aceptable y propiedades viscosimétricas a alta temperatura, estabilidad al cizallamiento, dispersancia, propiedades que mejoran el índice de viscosidad o mezcla de las mismas. La dispersancia también incluye propiedades modificadoras de la viscosidad dispersante.

65 En una realización, la composición lubricante es un aceite de engranaje y en otra realización un fluido de transmisión automática y en otra realización un fluido para motor de combustión interna para la lubricación del cárter.

El polímero está presente en un aceite de viscosidad lubricante en una realización del 0,1 % en peso al 60 % en peso de la composición, en otra realización del 1 % en peso al 50 % en peso de la composición, en otra realización del 2 % en peso al 45 % en peso de la composición y en otra realización del 5 % en peso al 40 % en peso de la composición.

Si la presente invención está en la forma de un concentrado (que puede ser combinado con aceite adicional para formar, en su totalidad o en parte, un lubricante acabado), la relación entre el polímero de la invención y otros aditivos de rendimiento opcionales en un aceite de viscosidad lubricante, y el diluyente para aceite está incluida en el intervalo de 80:20 a 10:90 en peso.

Cuando el polímero se prepara y no se mezcla con un aceite de viscosidad lubricante, el polímero se puede emplear en una aplicación de recubrimiento. Una aplicación de revestimiento incluye inhibidores de la corrosión y oxidación, agentes de durabilidad, pigmentos, compatibilizadores, elastómeros termoplásticos, agentes de dispersión o de control de la reología, copos metálicos y otros aditivos.

Los siguientes ejemplos proporcionan una ilustración de la invención. Estos ejemplos no son exhaustivos.

Ejemplos

Ejemplos 1-16 – PMA lineales de polidispersidad estrecha mediante polimerización RAFT (No según la invención)

Una serie de PMA (polimetacrilatos) de diferente peso molecular promedio en peso (P_m) y composiciones de monómeros se preparan variando la cantidad de iniciador y de agente de transferencia de cadena según la fórmula $P_m = g$ de monómero/(moles de iniciador + moles de ATC). Los monómeros, Trigonox™ -21 (iniciador), ATC (agente de transferencia de cadena) y aceite (30 % en peso) se combinan a temperatura ambiente en un recipiente equipado con una entrada de nitrógeno que fluye a 28,3 l/h, agitador mecánico de velocidad media, un termopar y un condensador refrigerado por agua y se agita bajo una manta de N₂ durante 20 minutos para asegurar la mezcla. El flujo de nitrógeno se reduce a 14,2 l/h y la mezcla se fija para ser calentada a 90 °C durante 4 h. Los resultados obtenidos para el peso molecular promedio en peso (P_m), peso molecular promedio en número (M_n) y la polidispersidad (IPD), medida por cromatografía de permeación en gel (GPC) se muestran en la Tabla 1:

Tabla 1

EJ	Descripción MV	ATC	Relación*	CPG		
				M_n	P_m	IPD
1	MAC ₂ -C ₁₅ /2-EHMA (70:30 % en peso)	CDB	2:1	15300	19000	1,24
2	MMC ₂ -C ₁₅ /2-EHMA (70:30 % en peso)	CDB	2:1	192000	250000	1,30
3	MAC ₂ -C ₁₅ /MMA (80:20 % en peso)	CDB	2:1	36800	41800	1,14
4	MAC ₂ -C ₁₅ /MMA (80:20 % en peso)	CDB	2:1	26900	31400	1,16
5	MAC ₂ -C ₁₅ /MMA (80:20 % en peso)	CDB	2:1	32500	39300	1,21
6	MAC ₂ -C ₁₅ /MMA (90:10 % en peso)	CDB	2:1	31800	37300	1,17
7	MAC ₂ -C ₁₅ /2-EHMA (70:30 % en peso)	CDB	2:1	26300	32700	1,24
8	MAC ₂ -C ₁₅ /2-EHMA (70:30 % en peso)	C ₁₂ -TTC	5:1	29600	42200	1,42
9	MAC ₂ -C ₁₅ /2-EHMA (70:30 % en peso)	C ₁₂ -TTC	5:1	7800	10500	1,11
10	MAC ₂ -C ₁₅ /2-EHMA (70:30 % en peso)	C ₁₂ -TTC	5:1	21800	30200	1,38
11	MAC ₂ -C ₁₅ /2-EHMA (70:30 % en peso)	C ₁₂ -TTC	2:1	15500	20900	1,35
12	MAC ₂ -C ₁₅ /2-EHMA (70:30 % en peso)	C ₁₂ -TTC	3:1	14300	18900	1,32
13	MAC ₂ -C ₁₅ /2-EHMA (70:30 % en peso)	C ₁₂ -TTC	4:1	13500	17800	1,32
14	MAC ₂ -C ₁₅ /2-EHMA (70:30 % en peso)	C ₁₂ -TTC	5:1	12900	17200	1,33
15	MAC ₂ -C ₁₅ /MMA (80:20 % en peso)	C ₁₂ -TTC	2:1	16700	22800	1,36
16	MAC ₂ -C ₁₅ /2-EHMA (70:30 % en peso)	C ₁₂ -TTC	2:1	7900	10700	1,36

Nota al pie de la Tabla 1:

Relación* es la relación CTA/T-21

MAC₁₂₋₁₅ es metacrilato de alquilo C12 a C15;

MMA es metacrilato de metilo;

2-EHMA es metacrilato de 2-etilhexilo;

ATC es agente de transferencia de cadena;

T-21 es Trigonox™-21;

CDB es ditiobenzoato de cumilo y

C₁₂-TTC Es el ácido 2-dodecilsulfaniltiocarbonilsulfanil-2-metil-propiónico

Ejemplos 17-22 – Copolímeros de bloques lineales/cónicos de polidispersidad estrecha mediante polimerización RAFT (No según la invención)

5 Se preparan una serie de copolímeros de bloque con diferente composición de monómero dentro de los bloques y diferentes pesos moleculares globales mediante un proceso similar al de los Ejemplos 1-16 excepto que los monómeros se añaden en dos porciones, donde la segunda porción de monómero también contiene una cantidad pequeña adicional (-10 % en peso de la carga inicial) del iniciador de radicales libres (ver Tabla 2). En los ejemplos 17-19, la primera porción contiene MAC₁₂₋₁₅ con el fin de permitir que se polimerice durante 4 horas antes de añadir el segundo monómero para permitir la formación de copolímero de bloques/cónico. En los ejemplos 20-21, la primera porción contiene una mezcla de MAC₁₂₋₁₅ y 2-EHMA, polimerización de la cual se forma un primer bloque al azar. La adición de estireno como una segunda porción de monómero conduce a la formación de copolímero de bloques/cónico. El Ejemplo 22 se prepara de manera similar a los ejemplos 20-21, excepto que la primera porción de monómero es una mezcla de MAC₁₂₋₁₅ y MMA.

Tabla 2

EJ	Descripción MV	CPG		
		Mn	P _m	IPD
17	PMAC ₂ -C ₁₅ -b-PE (80:20 % en peso)	33600	39700	1,18
18	PMAC ₂ -C ₁₅ -b-PMMA (90:10 % en peso)	26200	22600	1,15
19	PMAC ₂ -C ₁₅ -b-PEHMA (70:30 % en peso)	32700	39000	1,19
20	P(MAC ₂ -C ₁₅ /2-EHMA)-b-PE (63:27:10 % en peso)	30000	37100	1,23
21	P(MAC ₂ -C ₁₅ /2-EHMA)-b-PE (56:24:20 % en peso)	27600	35200	1,27
22	P(MAC ₂ -C ₁₅ /MMA)-b-PE (64:16:20 % en peso)	46500	52500	1,13

Nota al pie de la Tabla 2:

PE es poliestireno;

PMAC₁₂₋₁₅ es poli metacrilato de alquilo C₁₂-C₁₅;

P(MAC₁₂₋₁₅/MMA) es copolímero de metacrilato de alquilo C₁₂-C₁₅ y metacrilato de metilo;

MAC₁₂₋₁₅/2-EHMA es copolímero de metacrilato de alquilo C₁₂-C₁₅ y metacrilato de 2-etilhexilo;

PEHMA es polímero de metacrilato de 2-etilhexilo y

PMMA es poli metil metacrilato

Ejemplos 23-36 Copolímero en estrella aleatorio de un polimetacrilato acoplado con DVB

20 Se prepara una serie de estrellas de polimetacrilato de diferente peso molecular variando la cantidad de iniciador y divinilbenceno (DVB) como se muestra en la Tabla 3 a continuación. Se combinan metacrilato C₁₂₋₁₅ (70 % en peso), metacrilato de 2-etilhexilo (30 % en peso), Trigonox™ -21 (1 eq), ditiobenzoato de cumilo (2 eq) y aceite (26 % en peso) a temperatura ambiente en un recipiente equipado con una entrada de nitrógeno que fluye a 28,3 l/h, agitador mecánico de velocidad media, un termopar y un condensador refrigerado por agua y se agita bajo manta de N₂ durante 20 minutos para asegurar la mezcla. El flujo de nitrógeno se reduce hasta 14,2 l/h y la mezcla se fija para ser calentada a 90 °C durante 4 h. Se carga DVB al matraz de reacción y la mezcla se agita a 90 °C durante un máximo de 12 horas. Los resultados obtenidos para el peso molecular promedio en peso (P_m), peso molecular promedio en número (Mn), la polidispersidad, el número de brazos en el polímero en estrella y el porcentaje de conversión en el polímero estrella basado en la cantidad de brazo de polímero convertido en el polímero en estrella se muestran en la Tabla 3:

Tabla 3

Ejemplo	Mn del brazo g/mol	% En peso de Trigonox 21	Relación*	Promedio del nº de brazos	%**	P _m de la estrella (1000)	Mn de la estrella (1000)	IPD
23	16.000	0,7	5:1	2	8	48	47	1,02
24	16.000	0,7	10:1	4	49	77	74	1,04
25	16.000	0,7	17:1	7	78	133	104	1,28
26	20.000	0,5	10:1	2	16	61	58	1,05
27	20.000	0,5	17:1	4	57	101	83	1,22
28	20.000	0,5	25:1	12	76	323	220	1,47
29	33.000	0,5	5:1	3	20	87	84	1,04

Ejemplo	Mn del brazo g/mol	% En peso de Trigonox 21	Relación*	Promedio del nº de brazos	%**	P _m de la estrella (1000)	Mn de la estrella (1000)	IPD
30	33.000	0,3	10:1	3	38	102	93	1,10
31	33.000	0,3	17:1	5	68	190	160	1,19
32	33.000	0,3	25:1	7	76	286	230	1,24
33	33.000	0,3	34:1	10	79	378	294	1,29
34	54.000	0,2	17:1	3	10	148	143	1,03
35	54.000	0,2	25:1	6	66	378	304	1,24
36	54.000	0,2	34:1	6	63	384	311	1,23

Donde * es la relación DVB:polímero y donde ** es la conversión de la cadena de polímero en el polímero en estrella.

En un experimento no incluido en la tabla anterior, se formó un material insoluble en aceite de peso molecular aparentemente muy alto, por razones que no están claras.

5 Ejemplos 37-41 Copolímero en estrella aleatorio de un polimetacrilato acoplado con HDDMA

El proceso es similar a los Ejemplos 23-36, excepto que la composición de monómero variaba como se muestra en la Tabla 4, el agente de acoplamiento es dimetacrilato de 1,6-hexanodiol (HDDMA) y se añade éter monometílico de hidroquinona (HQMME) para inhibir el acoplamiento adicional. La relación HDDMA:polímero para todos los ejemplos es 7:1 y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5:

10

Tabla 4

Ejemplo	Composición de polímero
37	70 % en peso de metacrilato de C12 a C15; y 30 % en peso de metacrilato de 2-etilhexilo
38	80 % en peso de metacrilato de C12 a C15; y 20 % en peso de metacrilato de metilo
39	90 % en peso de metacrilato de C12 a C15; y 10 % en peso de metacrilato de metilo
40	70 % en peso de metacrilato de C12 a C15; y 30 % en peso de metacrilato de 2-etilhexilo
41	70% en peso de metacrilato de C12 a C15; y 30 % en peso de metacrilato de 2-etilhexilo

Tabla 5

Ejemplo	Mn del brazo g/mol	% En peso de T- 21	Relación ATC 21	Promedio del nº de brazos	% de conversión en polímero en estrella	P _m de la estrella (1000)	Mn de la estrella (1000)	IPD
37	15300	2,3	2/1	13	80	262,4	209,5	1,25
38	26900	0,4	2/1	8	76,5	253,3	181,3	1,4
39	31800	0,3	2/1	4,2	47	158,2	64,1	2,47
40	29600	0,12	5/1	11	76,8	467,6	365,6	1,28
41	21800	0,18	5/1	13	86,9	406	319	1,28

15

Ejemplos 42-45: Copolímeros en estrella de bloque/cónicos con HDDMA

El proceso es similar al de los Ejemplos 37-41, excepto que la composición de monómero es variada como se muestra en la Tabla 6 y los monómeros se añaden en 2 porciones como se describe en los Ejemplos 17-22. La relación HDDMA:polímero para todos los ejemplos es 7:1 y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 7:

20

Tabla 6

Ejemplo	Composición de polímero
42	(metacrilato de C12 a C15)-b-(metacrilato de metilo) con relación % en peso de 80:20
43	(metacrilato de C12 a C15)-b-(metacrilato de metilo) con relación % en peso de 70:30
44	(metacrilato de C12 a C15-b-2-metacrilato de etilhexilo)-b-(estireno) con una relación % en peso de 63:27:10
45	(metacrilato de C12 a C15-b-2-metacrilato de etilhexilo)-b-(estireno) con una relación % en peso de 56:24:20

Tabla 7

Ejemplo	Mn del brazo g/mol	% En peso de Trigonox 21	Nº de brazos	% de conversión en polímero en estrella	P _m de la estrella (1000)	Mn de la estrella (1000)	IPD
42	26200	0,36	8	35	186,5	157,4	1,18
43	32700	0,29	8	55	373,3	289,9	1,29
44	30000	0,28	8	22	263,1	228,3	1,15
45	27600	0,28	9	38	363,8	311,2	1,17

Ejemplo 46: Polímero en estrella con funcionalidad amina

- 5 El proceso es el mismo que el descrito en los Ejemplos 23-36, excepto que el copolímero se forma a partir de los monómeros metacrilato de C12 a C15 (78,2 % en peso), metacrilato de metilo (20,1 % en peso), dimetilaminopropil metacrilamida (1,8 % en peso). La Tabla 8 presenta los datos de caracterización del polímero formado:

Tabla 8

Ejemplo	Nº de brazos	P _m de la estrella (1000)	Mn de la estrella (1000)	IPD
46	12	24,04	14,87	1,62

10

Ejemplos 47-59: Polímeros RAFT preparados con dimetacrilato de etilenglicol

- 15 Los Ejemplos 47 a 59 se preparan mediante un proceso similar al de los Ejemplos 1-14, excepto que se usa dimetacrilato de etilenglicol en lugar de DVB. La relación en % en moles entre dimetacrilato de etilenglicol y los brazos de polímero en el polímero en estrella resultante es de 3:1 a menos que se indique lo contrario. Generalmente, los polímeros se preparan en 30 a 40% en peso de aceite base/diluyente. Los resultados obtenidos para el peso molecular promedio en peso (P_m), peso molecular promedio en número (Mn), polidispersidad (PDI), medido por cromatografía de permeación en gel (CPG), el número promedio de brazos en el polímero en estrella y el porcentaje de conversión en el polímero en estrella basado en la cantidad de brazo de polímero convertido en el polímero en estrella se muestra en la Tabla 9:
- 20

Tabla 9

EJ	Composición de polímero de los brazos de polímero (% en peso de monómero)				Mn del brazo g/mol	Promedio del nº de brazos	%**	P _m del polímero en estrella (1000)	Mn del polímero en estrella (de 1000)	IPD
	A	B	C	D						
47	78,2	20	1,8	0	14.100	7	32	161,9	129,3	1,25
48	86	14	0	0	17.900	9	73	249	190,5	1,3
49	78,2	20	0	1,8	16.500	8	70	189,5	148,8	1,27
50 ¹	78,2	20	0	1,8	11.800	5	62	76,1	65,3	1,16
51 ²	86	14	0	0	47.800	5	34	410,2	345	1,2
52	78,2	20	0	1,8	15.400	7	63	133,7	106	1,26
53	78,2	20	0	1,8	11.600	5	54	74,5	61,6	1,2
54 ¹	78,2	20	0	1,8	17.700	4	52	88,2	75,7	1,16
55	80	20	0	0	19.700	9	72	383,3	215,9	1,31
56	80	20	0	0	19.200	9	67	293,5	220,7	1,33
57	80	20	0	0	31.300	10	17	561,1	474,1	1,18
58 ³	80	20	0	0	30.200	16	75	821,5	530,5	1,55
59	80	20	0	0	14.800	6	24	160,6	137,5	1,17

Nota al pie de la Tabla 8

1 polímero preparado a partir de la relación % en moles entre dimetacrilato de etilenglicol y brazos de polímero 1:1 en el polímero en estrella resultante;

2 polímero preparado a partir de la relación % en moles entre dimetacrilato de etilenglicol y brazos de polímero 4:1 en el polímero en estrella resultante;

3 polímero preparado a partir de la relación % en moles entre dimetacrilato de etilenglicol y brazos de polímero

ES 2 545 531 T3

EJ	Composición de polímero de los brazos de polímero (% en peso de monómero)				Mn del brazo g/mol	Promedio del nº de brazos	%**	P _m del polímero en estrella (1000)	Mn del polímero en estrella (de 1000)	IPD
	A	B	C	D						
7:1 en el polímero en estrella resultante; A es metacrilato de laurilo; B es anhídrido maleico; C es dimetilaminopropil metacrilamida; D es metacrilato de dimetilaminoetilo; y ** es la conversión de la cadena de polímero en polímero en estrella.										

Composición lubricante Ejemplos 1-59

5 Las composiciones lubricantes 1 a 59 se preparan mezclando los polímeros de los Ejemplos 1 a 59, respectivamente, en 4 mm²/s de aceite base PetroCanada que contiene 0,2 % en peso de un depresor del punto de vertido polimérico. La composición lubricante tiene una viscosidad de mezcla de aceites de 8 a 12 mm²/s. La viscosidad cinemática (KV) y la viscosidad Brookfield (BV) se determinan empleando métodos ASTM D445 a 100 °C y D2983 a -40 °C, respectivamente. El índice de viscosidad (IV) también se determina empleando el método ASTM D2270. La composición lubricante también se somete a cizallamiento según lo determinado mediante el ensayo de estabilidad al cizallamiento del cojinete de rodillos cónicos KRL utilizando un aparato de 4 bolas como el utilizado en el procedimiento de ensayo CEC DIN 51350 Parte 6. El instrumento se ejecuta durante 20 horas con una carga de 5000 N, a 140 °C y a 1450 rpm. Los datos de viscosidad obtenidos a partir del ensayo se describen en el método ASTM D445. Los resultados obtenidos para los ejemplos 23 a 36 se muestran en las Tablas 10 y 11.

15

Tabla 10

Ejemplo de composición lubricante	Ejemplo de polímero	Tasa de tratamiento (% en peso)	BV -40 (1000)	KV100	Índice de Viscosidad
23	23	16,7	10,6	8,55	189
24	24	15,4	10,4	9,01	201
25	25	17,1	12,4	12,29	230
26	26	22,1	16,2	11,64	205
27	27	17,1	13,2	12,8	227
28	28	13,8	10,8	13,49	248
29	29	13	12,6	11,08	214
30	30	14,4	13,4	10,98	209
31	31	10,4	11,2	11,24	225
32	32	9,5	10,4	11,49	231
33	33	9	9,95	11,82	239
34	34	11,7	11,4	10,94	218
35	35	7,7	10,4	11,25	229
36	36	8,7	10,4	12,49	238

Tabla 11

Ejemplo de aceite	Ejemplo de polímero	Viscosidad cinemática a 100 °C después del ensayo de cizallamiento KRL	Pérdida de viscosidad después del cizallamiento	Índice de estabilidad al cizallamiento (IEC)
23	23	7,92	7,4	15,87
24	24	7,98	11,4	23,25
25	25	10,01	18,5	29,57
26	26	9,63	17,3	28,47
27	27	9,16	28,4	44,28
28	28	8,55	36,6	55,44
29	29	7,76	30,0	51,08
30	30	8,26	24,9	42,50

Ejemplo de aceite	Ejemplo de polímero	Viscosidad cinemática a 100 °C después del ensayo de cizallamiento KRL	Pérdida de viscosidad después del cizallamiento	Índice de estabilidad al cizallamiento (IEC)
31	31	7,55	32,6	55,41
32	32	7,15	38,0	62,81
33	33	7,1	40,1	65,19
34	34	7,39	32,4	55,82
35	35	6,81	39,5	66,57
36	36	6,87	45,0	71,05

Composiciones lubricantes de fluido de transmisión automática 1 a 59

5 Se preparan las composiciones lubricantes de fluido de transmisión automática 1 a 59 (Ejemplos ATF) mezclando los polímeros en un aceite de viscosidad lubricante con una viscosidad de la mezcla de aceite a 100 °C de 7,0-7,2 mm²/s. Este aceite contiene además un paquete de dispersante-inhibidor disponible comercialmente. Los experimentos de viscosimetría y cizallamiento se llevan a cabo como se describe para las composiciones lubricantes 1 a 46. Los resultados obtenidos para varias de estas composiciones se presentan en las Tablas 12 y 13.

10

Tabla 12

Ejemplo ATF	Ejemplo de polímero	Tasa de tratamiento (% en peso)	BV -40 (1000)	KV100	Índice de viscosidad
46	46	5,9	5,26	7,2	255
37	37	10,26	-a-	7,2	216
38	38	8,01	5,67	7,2	240
39	39	10	81,6	7,2	232

-a- denota medición no realizada.

Tabla 13

Ejemplo ATF	Ejemplo de polímero	Viscosidad cinemática a 100 °C después del ensayo de cizallamiento KRL	Pérdida de viscosidad después del cizallamiento	Índice de estabilidad al cizallamiento (IEC)
37	37	6,0	14,5	31,4
38	38	5,85	21,9	35,3

15 Composiciones lubricantes de aceite de engranaje 1 a 59

Las composiciones lubricantes de aceite de engranaje 1 a 59 se preparan mezclando los polímeros de los Ejemplos 1 a 59, respectivamente, en un fluido de aceite de engranaje.

20 En resumen, la invención proporciona un proceso para preparar un polímero y composiciones del mismo con dispersante y propiedades modificadoras de la viscosidad, incluyendo propiedades viscosimétricas a baja temperatura y estabilidad al cizallamiento.

25 Excepto en los ejemplos, o donde se indique explícitamente lo contrario, todas las cantidades numéricas en esta descripción que especifican cantidades de materiales, condiciones de reacción, pesos moleculares, número de átomos de carbono y similares, han de entenderse como modificados por la palabra "aproximadamente". A menos que se indique lo contrario, cada producto químico o composición a la que se hace referencia en la presente memoria debe interpretarse como un material de calidad comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados y otros materiales que normalmente se entiende que están presentes en la calidad comercial. Sin embargo, la cantidad de cada componente químico se presenta excluyendo cualquier disolvente o aceite diluyente, que puede estar habitualmente presente en el material comercial, a menos que se indique lo contrario. Se entiende que la cantidad superior e inferior, el intervalo y los límites de relación establecidos en este documento pueden combinarse de forma independiente. Del mismo modo, los intervalos y cantidades para cada elemento de la invención se pueden usar junto con los intervalos o cantidades para cualquiera de los otros elementos. En la presente memoria, la expresión "que consiste esencialmente en" permite la inclusión de sustancias que no afectan materialmente a las características básicas y nuevas de la composición en cuestión. Tal como se usa en la presente memoria cualquier miembro de un género (o lista) podrán ser excluidos de las reivindicaciones.

40 Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "sustituyente hidrocarbilo" o "grupo hidrocarbilo" se usa en su sentido ordinario, que es bien conocido por los expertos en la técnica. Específicamente, se refiere a un grupo que

tiene un átomo de carbono directamente unido al resto de la molécula y que tiene carácter predominantemente hidrocarburo. Ejemplos de grupos hidrocarbilo incluyen:

- 5 sustituyentes hidrocarburo, es decir, sustituyentes alifáticos (por ejemplo, alquilo o alquenilo), alicíclicos (por ejemplo, cicloalquilo, cicloalquenilo) y sustituyentes aromáticos sustituidos con sustituyentes aromáticos, alifáticos y alicíclicos, así como sustituyentes cíclicos en los que el anillo se completa a través de otra porción de la molécula (por ejemplo, dos sustituyentes que forman juntos un anillo);
- 10 sustituyentes hidrocarburo sustituidos, es decir, sustituyentes que contienen grupos no hidrocarburo que, en el contexto de esta invención, no alteran la naturaleza predominantemente hidrocarburo del sustituyente (por ejemplo, halo (especialmente cloro y fluoro), hidroxilo, alcoxi, mercapto, alquilmercapto, nitro, nitroso y sulfoxi);
- 15 sustituyentes hetero, es decir, sustituyentes que, aunque tienen un carácter predominantemente hidrocarburo, en el contexto de esta invención, contienen átomos distintos al carbono en un anillo o cadena compuesto por otra parte de átomos de carbono; y
- Los heteroátomos incluyen azufre, oxígeno, nitrógeno y abarcan sustituyentes como piridilo, furilo, tienilo e imidazolilo. En general, no más de dos, en un aspecto, no más de un sustituyente no hidrocarburo estará presente por cada diez átomos de carbono en el grupo hidrocarbilo; generalmente, no habrá sustituyentes no hidrocarburo en el grupo hidrocarbilo.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de una composición lubricante, que comprende las etapas de:

- 5 (1) poner en contacto:
- (i) un iniciador de radicales libres,
 - (ii) un agente de transferencia de cadena que contiene un grupo tio tiocarbonilo y un grupo saliente de radicales libres; y
 - 10 (iii) un monómero polimerizable por radicales, para formar una cadena de polímero;

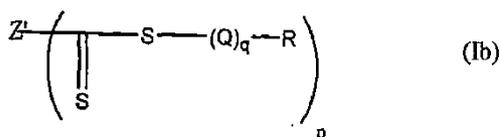
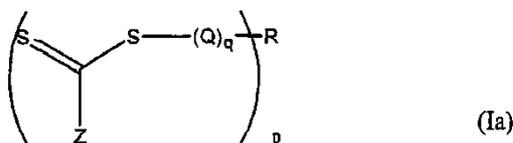
en el que el proceso de la etapa (1) es un proceso de polimerización de radicales con características vivas y al menos 50 % de las cadenas de polímero de la etapa (1) contienen un grupo terminal reactivo capaz de reaccionar con un agente de acoplamiento polivalente;

- 15 (2) poner en contacto el polímero de la etapa (1) con un agente de acoplamiento polivalente para formar un polímero en estrella, en el que dicho polímero en estrella se deriva de al menos dos monómeros que comprenden:

- 20 (a) al menos 50 % en peso de un monómero de (met)acrilato sustituido con alquilo C12 a C15 y
- (b) menos de 50 % en peso de un monómero de (met)acrilato de alquilo que contiene 1 a 30 átomos de carbono distinto del monómero de (met)acrilato de alquilo C12 a C15; y
- (c) que contiene opcionalmente menos de 20 % en peso de estireno; y
- (d) que contiene opcionalmente menos de 10 % en peso de metacrilamida de alquilo;

- 25 (3) opcionalmente poner en contacto el polímero de la etapa (1) o la etapa (2) con un inhibidor de la polimerización; y
- (4) mezclar el polímero de la etapa (2) o la etapa (3) con un aceite de viscosidad lubricante para formar una composición lubricante.

30 2. El proceso de la reivindicación 1, en el que el agente de transferencia de cadena está representado por las fórmulas (Ia) o (Ib):



35 en las que

40 Z es independientemente hidrógeno, un halógeno, tal como cloro, bromo o yodo, un grupo hidrocarbilo o un grupo que contiene un heteroátomo unido directamente al carbono del grupo tiocarbonilo y que contiene un heteroátomo incluyendo oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre;

Z' es independientemente un resto que incluye una cadena de polímero, un grupo hidrocarbilo, un heteroátomo que incluye oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre que contiene además al menos un átomo de carbono incorporado en un grupo alquilo y/o grupo arilo lineal o ramificado opcionalmente sustituido;

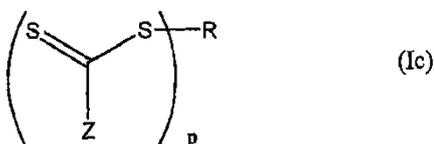
45 Q es un grupo de conjugación;

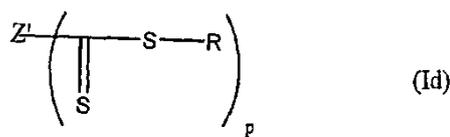
q es un número entero de 0 a 10;

p es un número entero de 1 a 200; y

R es un grupo saliente radical libre capaz de iniciar la polimerización por radicales libres.

50 3. El proceso de la reivindicación 2, en el que el agente de transferencia de cadena tiene q igual a 0 y el agente de transferencia de cadena está representado por las fórmulas (Ic) y (Id):

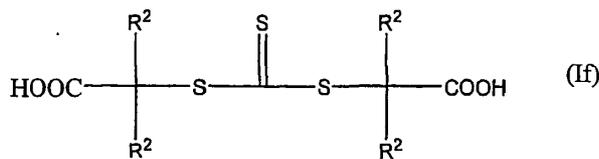
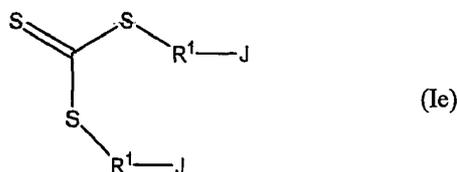




en las que

- 5 Z es independientemente hidrógeno, un halógeno, tal como cloro, bromo o yodo, un grupo hidrocarbilo o un grupo que contiene un heteroátomo unido directamente al carbono del grupo tiocarbonilo y que contiene un heteroátomo incluyendo oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre;
 Z' es independientemente un resto que incluye una cadena de polímero, un grupo hidrocarbilo, un heteroátomo que incluye oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre que contiene además al menos un átomo de carbono incorporado en un grupo alquilo y/o grupo arilo lineal o ramificado opcionalmente sustituido;
 10 p es un número entero de 1 a 200; y
 R es un grupo saliente radical libre capaz de iniciar la polimerización por radicales libres.

- 15 4. El proceso de la reivindicación 2, en el que el agente de transferencia de cadena está representado por la fórmula (Ie) o (If):



20

y en las que

- 25 J es independientemente un grupo que incluye ciano, halógeno, ácido carboxílico, éster carboxílico y amida o imida carboxílica;
 R¹ es independientemente un grupo hidrocarbilo que está opcionalmente sustituido con un grupo funcional definido por R²; y
 R² es independientemente un grupo ciano, un halógeno, tal como, cloro, flúor, yodo o bromo, o un grupo hidrocarbilo, tal como un grupo alquilo lineal o ramificado o un grupo arilo que contiene de 1 a 50 átomos de carbono.

- 30 5. El proceso de la reivindicación 1, en el que el polímero en estrella es un polímero en estrella con brazos constituidos por bloques o un polímero en estrella con un brazo hetero.
 35 6. El proceso de la reivindicación 1, en el que el polímero en estrella tiene un P_m de 5.000 a 5.000.000, o el polímero en estrella tiene una P_m de 10.000 a 400.000.
 7. El proceso de la reivindicación 1, en el que el polímero en estrella tiene de 3 a 50 brazos presentes.
 40 8. El proceso de la reivindicación 1, en el que el polímero en estrella contiene 7 o más brazos.
 9. El proceso de la reivindicación 1, en el que el número de brazos presentes en el polímero en estrella es de 3 a 30.
 45 10. El proceso de la reivindicación 1, en el que el monómero polimerizable por radicales comprende monómeros (met)acrílicos, monómeros que contienen nitrógeno, anhídridos insaturados o monómeros aromáticos de vinilo.
 11. El proceso de la reivindicación 1, en el que el agente de acoplamiento polivalente es de la fórmula general:



50 donde

Y es una funcionalidad capaz de reaccionar covalentemente con un radical alquilo o un radical centrado en oxígeno;

W es un grupo hidrocarbilo; y

n = 3 o más.

5

12. El proceso de la reivindicación 11, en el que el agente de acoplamiento polivalente es un monómero (met)acrílico reticulante o un monómero no acrílico divinilo reticulante.

10

13. El proceso de la reivindicación 1, en el que el monómero polimerizable por radicales es un monómero (met)acrílico, un monómero aromático de vinilo o un agente de acilación distinto al monómero (met)acrílico.