

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 584 163**

51 Int. Cl.:

**C10M 143/12** (2006.01)

**C10M 169/04** (2006.01)

**C08L 53/02** (2006.01)

**C08L 23/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2004 E 04758197 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2016 EP 1551945**

54 Título: **Composiciones mejoradoras de la viscosidad que proporcionan al aceite lubricante características mejoradas a baja temperatura**

30 Prioridad:

**28.03.2003 US 458666 P**

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

**26.09.2016**

73 Titular/es:

**THE LUBRIZOL CORPORATION (100.0%)  
29400 Lakeland Boulevard  
Wickliffe, Ohio 44092, US**

72 Inventor/es:

**HUANG, CHOR y  
BREON, LEWIS**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 584 163 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

Composiciones mejoradoras de la viscosidad que proporcionan al aceite lubricante características mejoradas a baja temperatura

5

**Campo de la invención**

La presente invención se refiere a composiciones poliméricas. Más particularmente, la invención se refiere a mezclas de copolímeros de etileno de peso molecular relativamente bajo que tienen ciertas características y un copolímero en bloque aromático de vinilo. Estos polímeros son útiles como mejoradores de viscosidad para aceites lubricantes.

10

**Antecedentes de la invención**

15

La viscosidad de los aceites de viscosidad lubricante depende generalmente de la temperatura. A medida que aumenta la temperatura del aceite, la viscosidad generalmente disminuye, y, a medida que la temperatura disminuye, la viscosidad generalmente aumenta.

20

La función de un mejorador de la viscosidad (modificador de la viscosidad o mejorador del índice de viscosidad) es reducir la magnitud de la disminución de la viscosidad a medida que aumenta la temperatura o reducir la extensión del aumento de la viscosidad a medida que disminuye la temperatura, o ambos. Por lo tanto, un mejorador de la viscosidad mejora los cambios de viscosidad de un aceite que lo contiene con cambios de temperatura. Las características de fluidez del aceite se mejoran, ya que el aceite mantiene una viscosidad más consistente sobre un intervalo más amplio de temperaturas.

25

Es deseable que el mejorador de viscosidad no afecte de forma adversa a la viscosidad a baja temperatura del lubricante que contiene el mismo. Con frecuencia, mientras que muchos mejoradores de la viscosidad aumentan las características de la viscosidad a temperatura alta del aceite lubricante, las propiedades a temperatura baja del lubricante tratado empeoran.

30

En la materia se conocen aditivos que proporcionan propiedades de mejora de la viscosidad. Tales productos se describen en numerosas publicaciones, incluyendo C.V. Smalheer y R.K. Smith "Lubricant Additives," Lezius-Hiles Co. (1967).

35

La publicación de patente internacional WO 02/10276, de 7 de febrero de 2002, divulga una mezcla que comprende A) un copolímero que comprende de aproximadamente 70 a 79 % en peso de unidades derivadas de etileno, y que tiene (a)  $\bar{P}_m$  de 50.000 hasta menos de 130.000 y/o (f) un SSI  $\leq 18$ ; (B) una densidad (D) de aproximadamente 845 a aproximadamente 895 kg/m<sup>3</sup>; (c) una relación  $\bar{P}_m / \bar{M}_n$  inferior a 3; (D) un punto de fusión ( $T_f$ ) de aproximadamente 15 °C a aproximadamente 60 °C; y (e) un grado de cristalinidad  $\geq 15$  %, y B) un polímero amorfo que tiene ciertas propiedades de  $\bar{P}_m$  y de cristalinidad. Asimismo, se dan a conocer los concentrados de aditivos y composiciones lubricantes que comprenden los componentes que constituyen la mezcla.

40

También es habitual que los modificadores de la viscosidad, que normalmente son materiales poliméricos, se suministren en la forma de un concentrado en aceite, para mayor comodidad de uso y manipulación. Es deseable, por razones económicas, que la concentración del modificador de la viscosidad en el concentrado sea tan alta como sea posible, al tiempo que retiene una viscosidad razonable para que el concentrado se pueda manipular fácilmente, por ejemplo, si se vierte o bombea. Sin embargo, se ha observado que ciertos modificadores de la viscosidad, en particular, ciertos copolímeros de bloque de estireno-dieno hidrogenados, por ejemplo, copolímeros de bloque de estireno-isopreno y copolímeros de estrella, no se pueden utilizar en los concentrados en concentraciones mayores que aproximadamente 6 % en peso, ya que producen viscosidades cinemáticas extremadamente altas a 100 °C, por ejemplo, valores de más de 10.000 mm<sup>2</sup>/s (cSt), mientras que, idealmente, son deseables viscosidades menores de aproximadamente 1.000 mm<sup>2</sup>/s (cSt).

45

50

Tales polímeros aromáticos hidrogenados de dieno/vinilo son conocidos y también se conocen concentrados de dichos polímeros con viscosidad mejorada. La patente de Estados Unidos 5.747.433, Luciani et al., de 5 de mayo de 1998, da a conocer una composición de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 por ciento de un copolímero de bloque aromático hidrogenado de dieno/vinilo y un agente tensioactivo no iónico seleccionado, en un medio de aceite de viscosidad lubricante, que exhibe una viscosidad reducida en comparación con composiciones comparables sin el agente tensioactivo.

55

60

La patente de Estados Unidos 4.194.057, de Brankling et al, de 18 de marzo de 1980, da a conocer una composición de aditivo mejoradora del índice de viscosidad que contiene un polímero de dieno conjugado/aromático de vinilo y un copolímero de etileno de C<sub>3</sub> a C<sub>18</sub> de alfa olefina.

La patente de Estados Unidos 6.525.007, Okada et al., de 25 de febrero de 2003, da a conocer un modificador de la viscosidad para el aceite lubricante, que comprende un copolímero de etileno/propileno que tiene unidades recurrentes de 70 a 79 % derivadas de etileno, un peso molecular promedio en peso de 80.000 a 250.000 y ciertas relaciones  $P_m/M_n$  y caracterizaciones del punto de fusión. Otros materiales pueden estar presentes, incluyendo como depresores del punto de escurrimiento, copolímeros de  $\alpha$ -olefinas y estireno.

La solicitud de patente europea EP 1 178 102, de 6 de febrero de 2002, da a conocer una composición de aceite lubricante de un aceite base lubricante y un copolímero de etileno y una  $\alpha$ -olefina de 3 a 20 átomos de carbono, que tiene un contenido de etileno de 40 a 77 % en peso y otros parámetros caracterizantes. También puede haber depresores del punto de escurrimiento, tales como copolímeros de  $\alpha$ -olefinas y estireno.

La publicación PCT WO 96/17041, de 6 de junio de 1966, da a conocer mezclas de polímeros que contienen copolímeros de olefina y polímeros de estrella ramificados, útiles para mejorar el índice de viscosidad de los aceites lubricantes. Los copolímeros de olefina pueden ser copolímero de etileno-propileno. Los polímeros de estrella pueden ser polímeros a base de estireno/isopreno.

El documento CA 2.416.789 da a conocer una composición lubricante que comprende un copolímero de etileno-propileno que tiene de 70 a 79 % en peso de etileno, un  $P_m$  de 80.000 a 90.000, MW:  $M_n < 3$ , una densidad de 857 a 882  $\text{kg/m}^3$ , un punto de fusión de 15 a 16 °, una cristalinidad  $d_e \geq 15\%$  y un polímero seleccionado de polímeros de dieno conjugados con estireno.

El documento WO 00/58423 da a conocer composiciones que comprenden un HVI-PAO y un espesante polimérico, en particular copolímeros de bloques hidrogenados de estireno-isopreno.

El documento GB 2048935 divulga composiciones que comprenden un copolímero de bloque de estireno-isopreno y un dispersante.

El documento EP0690082 da divulga una composición que comprende un polímero de estrella de estireno e isopreno como mejorador de VI.

La presente invención proporciona una mezcla de polímeros de tal manera que se pueden usar niveles totales altos de polímero en un concentrado, incluidos niveles relativamente altos de copolímeros de bloque hidrogenados de estireno-dieno, sin que dé lugar a una viscosidad excesiva del concentrado. Además, en muchos casos, inesperadamente, la presente invención proporciona a las formulaciones lubricantes una buena estabilidad al cizallamiento y funcionamiento a baja temperatura.

### Sumario de la invención

La presente invención proporciona una composición lubricante, que comprende: un aceite de viscosidad lubricante;

A) de 0,05 a 1,5 por ciento en peso de un copolímero que comprende de 70 a 79 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno ("E"), que tiene un  $\overline{P}_m$  de 50.000 a 100.000,  $\overline{P}_m / \overline{M}_n$  menos de 3, una densidad ("D") de 860 a 896  $\text{kg/m}^3$  y un punto de fusión ("T<sub>f</sub>") de 15 °C a 60 °C, donde E y T<sub>f</sub> cumplen la expresión

$$2,44E-206 \geq T_f$$

y

(B) de 0,05 a 1,5 por ciento en peso de un copolímero de bloque que comprende un primer bloque que comprende un comonomero aromático de vinilo y un segundo bloque que comprende un comonomero de dieno, estando el bloque que contiene monómero de dieno, donde el contenido de monómero aromático de vinilo del copolímero de bloque (B) es 15 a 60 por ciento en peso;

donde la relación en peso de (A):(B) es de 20:80 a 60:40, y donde copolímero de bloque (B) comprende una porción de los bloques que está compuesta por segmentos de homopolímero u segmentos de homooligómero del monómero aromático de vinilo y otra porción que está compuesta por segmentos de homopolímero u homooligómero del monómero de dieno.

La invención también proporciona un concentrado que comprende:

un aceite de viscosidad lubricante;

A) de 1 a 30 por ciento en peso de un copolímero que comprende de 70 a 79 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno ("E"), que tienen un  $\overline{P}_m$  de 50.000 a 100.000,  $\overline{P}_m / \overline{M}_n$  menor de 3, una densidad ("D") de 860 a 896  $\text{kg/m}^3$  y un punto de fusión ("T<sub>f</sub>") de 0 °C a 60 °C, donde E y T<sub>f</sub> cumplen la expresión

$$3,44E - 206 \geq T_f$$

y

(B) de 1 a 30 por ciento en peso de un copolímero de bloque que comprende un primer bloque que comprende

un comonomero aromático de vinilo y un segundo bloque que comprende un comonomero de dieno, estando el bloque que contiene monómero de dieno, donde el contenido de monómero aromático de vinilo del copolímero de bloque (B) es 15 a 60 por ciento en peso;

5 donde la relación en peso de (A):(B) es de 20:80 a 60:40, y donde copolímero de bloque (B) comprende una porción de los bloques que está compuesta por segmentos de homopolímero u segmentos de homooligómero del monómero aromático de vinilo y otra porción que está compuesta por segmentos de homopolímero u homooligómero del monómero de dieno.

10 También se proporciona una composición polimérica sólida, que comprende:

A) de 20 a 60 por ciento en peso de un copolímero que comprende de 70 a 79 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno ("E"), que tienen un Pm de 50.000 a 100.000, Pm/Mn menor de 3, una densidad ("D") de 860 a 896 kg/m<sup>3</sup> y un punto de fusión ("T<sub>f</sub>") de 0 °C a 60 °C, donde E y T<sub>f</sub> cumplen la expresión

15

$$3,44E - 206 \geq T_f;$$

y

20 (B) de 40 a 80 por ciento en peso de un copolímero de bloque, que comprende un primer bloque que comprende un comonomero aromático de vinilo y un segundo bloque que comprende un comonomero de dieno, estando el bloque que contiene monómero de dieno monómero hidrogenado, donde el contenido de monómero aromático de vinilo del copolímero de bloque (B) es de 15 a 60 por ciento en peso y donde el copolímero de bloque (B) comprende una porción de los bloques que está compuesta por segmentos de homopolímero u homooligómero del monómero de vinilo aromático y otra porción que está compuesta por segmentos de homopolímero u homooligómero del monómero de dieno.

25

La presente invención también proporciona un método para lubricar un motor de combustión interna, que comprende suministrar al mismo la composición lubricante anterior.

Realizaciones preferidas de la invención son evidentes a partir de las reivindicaciones adjuntas.

30

### Descripción detallada de la invención

Tal como se utiliza en el presente documento, el término "hidrocarburo" significa un grupo que es puramente hidrocarburo, es decir, un compuesto de hidrógeno y de carbono que no contiene heteroátomos. Los términos "hidrocarbilo" y "basado en hidrocarburo" significan que el grupo que se describe tiene carácter predominantemente hidrocarbonado dentro del contexto de la presente invención. Los grupos basados en hidrocarbilo e hidrocarburo incluyen grupos que son puramente de naturaleza hidrocarbonada, es decir, que contienen sólo carbono e hidrógeno. También pueden incluir grupos que contienen sustituyentes no hidrocarbonados o átomos que no alteran el carácter predominantemente hidrocarbonado del grupo. Tales sustituyentes pueden incluir halo-, alcoxi- y nitro-.

40 Estos grupos también pueden contener heteroátomos. Los heteroátomos adecuados serán evidentes para los expertos en la técnica e incluyen, por ejemplo, azufre, nitrógeno y oxígeno. Por lo tanto, siguen teniendo un carácter predominantemente hidrocarbonado dentro del contexto de la presente invención, estos grupos pueden contener átomos distintos de carbono presentes en una cadena o anillo compuesto por lo demás por átomos de carbono. Por lo tanto, los términos "hidrocarbilo" y "basado en hidrocarburo" son más amplios que el término "hidrocarburo", ya que todos los grupos de hidrocarburos también son grupos hidrocarbilo o "basados en hidrocarburo", mientras que los grupos hidrocarbilo o los grupos basados en hidrocarburo que contienen heteroátomos no son grupos de hidrocarburos como se define en el presente documento.

45

En general, no más de tres sustituyentes no hidrocarburo o heteroátomos, y, preferentemente, no más de uno, estarán presentes por cada 10 átomos de carbono en grupos hidrocarbilo o basados en hidrocarburo. Lo más preferentemente, estos grupos son puramente de naturaleza hidrocarbonada, es decir que están esencialmente libres de átomos distintos de carbono e hidrógeno.

50

A lo largo de la memoria descriptiva y las reivindicaciones se utiliza el soluble o dispersable en aceite. Por soluble o dispersable en aceite se entiende que una cantidad necesaria para proporcionar el nivel deseado de actividad o rendimiento puede incorporarse mediante disolución, dispersión o suspensión en un aceite de viscosidad lubricante. Por lo general, esto significa que al menos 0,001 % en peso del material se puede incorporar en una composición de aceite lubricante. Para una discusión adicional de los términos soluble y dispersable en aceite, particularmente "dispersable de forma estable", véase la patente de Estados Unidos 4.320.019.

55

60

Cabe indicar que, como se usa en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, las formas en singular también incluyen el plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Por tanto, las formas en singular "un", "uno/a" y "el/la" incluyen el plural; por ejemplo, "una olefina" incluye mezclas de olefinas del mismo tipo. Como otro ejemplo, la forma en singular "olefina" se pretende que incluya tanto el singular como el plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

65

El copolímero de etileno

Las mezclas y composiciones de la presente invención comprenden al menos dos polímeros como se ha expuesto anteriormente en el presente documento y con mayor detalle a continuación. El primer polímero es (A) un

5 copolímero que comprende de 70 a 70 % en peso de unidades derivadas de etileno y que tiene (a) un  $\overline{P}_m$  medido por cromatografía de permeación en gel empleando patrón de poliestireno de 50.000 a 100.000, y, por lo general (f) un índice de estabilidad al cizallamiento (SSI) de menos de o igual a 50 o, preferentemente,  $\leq 18$ , como se determina empleando procedimientos de ASTM D-6278 y D-6022. Normalmente, también tendrá (b) una densidad (D) de 860 a 895 kg/m<sup>3</sup>; (c) una  $\overline{P}_m / \overline{M}_n$  menor de 3; (d) un punto de fusión ( $T_f$ ) medido por calorimetría diferencial de barrido de 15 °C a 60 °C o, alternativamente, de 0 °C a 60 °C. En una realización (e) el grado de cristalinidad es  $\geq 15$  %.

10 En una realización, la densidad (D) y el punto de fusión cumplen la expresión  $T_f \leq 1,247 - 1,037 D$  y en otra realización, el contenido en porcentaje (E: % en peso) de las unidades de repetición derivadas de etileno y el punto de fusión ( $T_f$ : °C) del copolímero A) cumplen la expresión  $3,44E - 206 \geq T_f$ .

15 Tal como se utiliza en el presente documento, el término "copolímero" significa polímeros que tienen dos o más comonómeros, por lo tanto, que incluyen tanto copolímeros binarios como terpolímeros y polímeros superiores. Los comonómeros pueden incluir monómeros polares usados para impartir la funcionalidad dispersante al polímero.

El copolímero puede ser un polímero sustancialmente amorfo (por ejemplo, de menos de 5 % de cristalinidad) o, preferentemente, es un polímero parcialmente cristalino que tiene un grado de cristalinidad de al menos 15 %, preferentemente de 20 % a 30 %, medido por calorimetría diferencial de barrido. Las técnicas de calorimetría diferencial de barrido (una forma de análisis térmico diferencial) y de difracción de rayos X son útiles para determinar el grado de cristalinidad de los polímeros utilizados en la presente invención. Estos procedimientos son bien conocidos por los expertos en la técnica y se describen en, por ejemplo, la patente de Estados Unidos 3.389.087. En el procedimiento descrito en esta patente, el análisis térmico diferencial indicó la presencia de cristalinidad y los patrones de difracción de rayos X indican el grado de cristalinidad. Una discusión de cristalinidad de los polímeros se da en varias secciones de Textbook of Polymer Science, 3ª Ed., Wiley-Interscience, en, por ejemplo, páginas 232-233, 240, 252, 286-289, 342-344, 399 y 420. Una discusión específica del grado de cristalinidad y métodos para determinar la misma aparecen en las páginas 286-289.

30 El copolímero (A) comprende de 70 a 79 % en peso de unidades derivadas de etileno, preferentemente en peso y, más preferentemente, de 74 a 76 % en peso. El comonómero puede ser cualquier monómero que es copolimerizable con etileno, pero, preferentemente, el comonómero comprende una olefina, en particular una olefina que contiene de 3 a 18 átomos de carbono, y, más preferentemente, alfa-olefinas. El propileno es un comonómero especialmente preferido y, en una realización, el copolímero de (A) es un copolímero de etileno/propileno. En otra realización, el primer copolímero comprende además unidades derivadas de polienos, preferentemente dienos, lo más preferentemente dienos no conjugados. Típicamente, los polímeros que contienen polieno pueden comprender de 0,5 a 10 partes en peso de unidades derivadas de polienos.

40 El contenido de etileno del copolímero se mide usando resonancia magnética nuclear (RMN) de <sup>13</sup>C.

El peso molecular promedio en peso ( $\overline{P}_m$ ) del copolímero (A) se mide mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), también conocida como cromatografía de exclusión por tamaño, utilizando patrón de poliestireno, e intervalos de 50.000 a 100.000, más a menudo de 70.000 a 100.000 o de 75.000 a 95.000 o de 80.000 a 90.000.

45 El primer copolímero tiene una  $\overline{P}_m / \overline{M}_n$ , que es un índice de distribución de peso molecular, de menos de 3, preferentemente de 1,5 a 2,2, donde  $\overline{M}_n$  es el peso molecular promedio en número del copolímero, también medido mediante GPC.

50 La técnica GPC emplea materiales patrón contra los que se comparan las muestras. Para obtener mejores resultados, se usan patrones que son químicamente similares a los de la muestra. Por ejemplo, para los polímeros de poliestireno se usa un patrón de poliestireno, preferentemente de peso molecular similar. Cuando los patrones no son similares a la muestra, generalmente se pueden determinar los pesos moleculares relativos de los polímeros relacionados. Por ejemplo, usando un patrón de poliestireno, se pueden determinar los pesos moleculares relativos, pero no absolutos, de una serie de polimetacrilatos. Estos y otros procedimientos se describen en numerosas publicaciones, incluyendo P.J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press (1953), Capítulo VII, páginas 266-316.

60 El copolímero típicamente tiene una densidad de 860 a 882 kg/m<sup>3</sup>. El procedimiento D-1505 de ASTM se utiliza con frecuencia para medir la densidad del polímero.

punto de fusión del copolímero es de 15 °C a 60 °C, preferentemente de 25 °C a 50 °C y, más preferentemente, 25 - 45 °C. El punto de fusión del copolímero se determina empleando un calorímetro diferencial de barrido. El punto de

fusión es la temperatura en la posición de pico máximo de la curva endotérmica. El punto de fusión se determina a partir de la curva endotérmica de la segunda ronda obtenida cargando una muestra en un recipiente de aluminio, calentándolo a 200 °C a 10 °C/minuto, manteniéndolo a 200 °C durante 5 minutos y, después, enfriándolo a de -150 °C a 20 °C/minuto y, a continuación, calentándolo a 10 °C/minuto para obtener una curva endotérmica de la segunda ronda. A partir de la curva obtenida se determina el punto de fusión.

En una realización, el copolímero satisface la relación de la fórmula (I) entre la densidad (D: kg/m<sup>3</sup>) y punto de fusión (T<sub>f</sub>: °C) medida por calorimetría diferencial de barrido:

$$T_f \leq 1,247 D - 1037 \quad (I).$$

En otra realización, el copolímero satisface la relación de la fórmula (I) entre un contenido en porcentaje (E: % en peso) de las unidades de repetición derivadas de etileno y el punto de fusión (T<sub>f</sub>: °C):

$$3,44E - 206 \geq T_f \quad (II)$$

El copolímero (A) se puede preparar usando catalizador de polimerización olefínico, incluyendo catalizadores que consisten en un compuesto de metal de transición tal como vanadio, circonio o titanio, y el compuesto de aluminio orgánico (un compuesto orgánico de aluminooxi) y/o un compuesto iónico ionizado. Entre estos se prefieren los catalizadores de tipo de vanadio que consisten en un compuesto de vanadio sólido y un compuesto orgánico de aluminio y catalizador de metaloceno que consiste en un compuesto de metaloceno de un metal de transición seleccionado del grupo 4 de la tabla periódica de los elementos, un compuesto orgánico de aluminooxi y un compuesto iónico ionizado. Los compuestos de vanadio solubles están representados por las fórmulas generales



o



donde R es un grupo hidrocarburo, X es un átomo de halógeno y a, b, c y d son tales que a es de 0 a 3, b es de 0 a 3, a+b es de 2 a 3, c es de 0 a 4, d es de 0 a 4, y c+d es de 3 a 4.

Los compuestos orgánicos de aluminio que constituyen los catalizadores de tipo vanadio están representados por la fórmula general



donde R<sup>1</sup> es un grupo hidrocarburo que contiene 1-15 átomos de carbono, preferentemente 1-4 átomos de carbono, X es H o halógeno y n varía de 1 a 3. Los grupos R<sup>1</sup> incluyen, por ejemplo, alquilo, cicloalquilo y arilo.

Entre los compuestos de aluminio orgánicos se incluyen, específicamente, trialquilaluminios, alquenilaluminios, trialquenilaluminios, haluros de dialquilaluminio, sesquihaluros de alquilaluminio, haluros de alquilaluminio, hidruros de dialquilaluminio y dihidruros de alquilaluminio.

Los catalizadores de metaloceno ilustrativos incluyen compuestos de metaloceno de metales de transición seleccionados del grupo 4 de la tabla periódica de los elementos y, específicamente, representados por la fórmula general



donde M es un metal de transición seleccionado del grupo 4 de la tabla periódica de los elementos, preferentemente circonio, titanio y hafnio, y x es una Valencia del metal de transición, L es un ligando que se coordina con el metal de transición, donde al menos un L es un ligando con un esqueleto de ciclopentadienilo, que puede tener un sustituyente. Entre los ejemplos de ligandos se incluyen grupos ciclopentadienilo sustituidos con alquilo o con cicloalquilo, un grupo indenilo, un grupo 4,5,6,7-tetrahidroindenilo y un grupo fluorenilo. Estos grupos pueden estar sustituidos con grupos halógeno o trialquilsililo. Especialmente preferidos son los grupos de ciclopentadienilo sustituidos con alquilo.

Cuando el compuesto de metaloceno tiene dos o más grupos con un esqueleto de ciclopentadienilo como ligando L, dos de estos grupos con un esqueleto de ciclopentadienilo pueden estar unidos entre sí a través de un grupo alquileo, un grupo alquileo sustituido o un grupo silileno o un grupo silileno sustituido. Los ligandos L diferentes de los que tienen un esqueleto de ciclopentadienilo incluyen grupos hidrocarburo de 1-12 átomos de carbono,

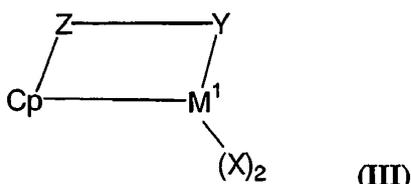
incluyendo grupos alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo y similares; grupos alcoxi; grupos ariloxi; grupos que contienen ácido sulfónico, halógeno y H.

Un compuesto representado por la fórmula general

5



10 donde M es un metal seleccionado del grupo 4 de la tabla periódica de los elementos o lantánidos,  $L^1$  es un derivado de un grupo de enlace  $\pi$  no localizado que imparte una formación geométrica de restricción del sitio activo  $M^1$  del metal, cada X es, independientemente, H, halógeno, hidrocarburo que contiene menos de 20 átomos de carbono, silicio, germanio, sililo o germanilo. Entre los compuestos de este tipo, se prefieren los representados por la fórmula general (III):



15 donde  $M^1$  es titanio, hafnio o circonio y X se es como se ha definido anteriormente en el presente documento.  $C_p$  es un grupo ciclopentadienilo sustituido que está unido  $\pi$  a  $M^1$  y tiene un sustituyente Z, donde Z es azufre, oxígeno, boro o un elemento del grupo 14 de la tabla periódica de los elementos, Y es un ligando que contiene fósforo, nitrógeno o azufre y Z e Y pueden formar un anillo condensado. Los compuestos de metaloceno pueden utilizarse individualmente o en combinación.

20

Un compuesto de metaloceno preferido de fórmula  $ML_x$  es un compuesto de circonoceno con un ligando que contiene al menos dos esqueletos de ciclopentadienilo donde el átomo metálico del centro es circonio. En otra realización preferida, el átomo metálico del centro es titanio en los compuestos de metaloceno representados por las fórmulas  $L^1M^1X_2$  y (III).

25

Los compuestos orgánicos de aluminoxi que constituyen el catalizador de tipo metaloceno son aluminooxanos y compuestos orgánicos de aluminoxi insolubles en benceno. Los compuestos iónicos ionizados que constituyen catalizadores de tipo metaloceno están ilustrados por ácidos de Lewis, compuestos iónicos tales como sales de amonio sustituidos con trialquilo, sales de N, N-dialquil-anilinio, sales de dialquilamonio y sales de triarilfosfonio. Los compuestos orgánicos de aluminio y los compuestos orgánicos de aluminoxi y/o los compuestos iónicos ionizados se pueden usar juntos.

30

El copolímero (A) se prepara mediante copolimerización de etileno y los otros monómeros, por lo general propileno, en presencia del catalizador de tipo de vanadio como se ha descrito anteriormente. Cuando se usa un catalizador de tipo vanadio, la concentración de un compuesto de vanadio soluble en el sistema de polimerización normalmente es de 0,01 a 5 milimoles/litro, preferentemente de 0,05 a 3 milimoles/litro del volumen de polimerización. De manera deseable, un compuesto de vanadio soluble se alimenta a una concentración por diez veces o menos, preferentemente por de 1 a 5 veces, la concentración del compuesto de vanadio soluble presente en el sistema de polimerización. El compuesto orgánico de aluminio se alimenta en una cantidad tal que la relación molar Al/V es 2 o más, preferentemente 3-20.

35

40

Cuando se usa un catalizador de tipo de metaloceno, la concentración del mismo en el sistema de polimerización es generalmente de 0,00005 a 0,1 milimoles/litro. El compuesto orgánico de aluminoxi se alimenta en una cantidad tal que la relación molar Al/metál de transición en el compuesto de metaloceno en el sistema de polimerización es de 1 a 10.000.

45

El compuesto iónico ionizado se alimenta en una cantidad tal que la relación molar entre el compuesto ionizado y el compuesto de metaloceno es de 0,5 a 30. Cuando se utiliza el compuesto orgánico de aluminio, normalmente se utiliza en cantidades que varían de 0 a 5 milimoles/litro del volumen de polimerización.

50

La polimerización en presencia del catalizador de tipo vanadio normalmente se lleva a cabo a de  $-50^\circ\text{C}$  a  $100^\circ\text{C}$  y la presión es mayor que la atmosférica, de hasta  $50\text{ kg/cm}^3$ . La polimerización en presencia del catalizador de tipo metaloceno normalmente es a  $-20^\circ\text{C}$  a  $150^\circ\text{C}$  y la presión es mayor que la atmosférica, de hasta  $80\text{ kg/cm}^3$ . Los tiempos de reacción dependen de la concentración del catalizador y de la temperatura de polimerización, pero típicamente varían de 5 minutos a 5 horas.

55

También se contemplan los mejoradores de la viscosidad-dispersantes (MVD) es decir, polímeros que tienen monómeros que contienen un grupo polar copolimerizados con los monómeros que constituyen el copolímero de etileno o injertados sobre el esqueleto del copolímero de etileno.

60

La cantidad de polímero (A) en los concentrados de la presente invención es de 1 a 30 por ciento en peso, o, expresado funcionalmente, una cantidad adecuada para producir una reducción de la viscosidad cinemática del concentrado que contiene el polímero del componente (B). Las cantidades preferidas son de 1 a 25 por ciento, de 1 a 15 por ciento, de 2 al 10 por ciento, de 3 a 8 por ciento, y 4 a 6 por ciento en peso. Cuando se usa en un lubricante totalmente formulado, las cantidades típicas se reducen de manera correspondiente, a, por ejemplo, de 0,05 a 1,5 por ciento, de 0,2 a 1 por ciento, o de 0,4 a 0,8 por ciento en peso.

#### El copolímero de bloque aromático de vinilo

Otro componente (B) de la composición de la presente invención es un copolímero de bloque (término que se pretende que incluya ciertos copolímeros de estrella) que comprende un resto de comonómero aromático de vinilo y un segundo resto de comonómero. Los ejemplos ilustrativos de tales materiales son copolímeros de bloque hidrogenados de dieno/aromático de vinilo, que normalmente pueden funcionar como un agente mejorador de la viscosidad. Estos copolímeros se preparan a partir de, primero, un monómero aromático de vinilo. La porción aromática de este monómero puede comprender un único anillo aromático o un anillo aromático condensado o múltiple. Entre los ejemplos de materiales de anillos aromáticos condensados o múltiples se incluyen naftalenos sustituidos con vinilo, acenaftenos, antracenos, fenantrenos, pirenos, tetracenos, benzantracenos y bifenilos. El comonómero aromático también puede contener uno o más heteroátomos en el anillo aromático, a condición de que el comonómero retenga sustancialmente sus propiedades aromáticas y, por lo demás, no interfiera con las propiedades del polímero. Tales materiales heteroaromáticos incluyen tiofeno sustituido con vinilo, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridinas, N-vinilcarbazol, N-viniloxazol y análogos sustituidos de los mismos. Con mayor frecuencia, los monómeros son estirenos. Entre los ejemplos de estirenos se incluyen estireno, alfa-metilestireno, orto-metilestireno, meta-metilestireno, para-metilestireno y para-terc-butilestireno. El grupo vinilo en el monómero aromático de vinilo habitualmente es un grupo vinilo no sustituido (por ejemplo,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ) o un grupo equivalente de una naturaleza tal que proporciona medios adecuados para la incorporación del comonómero aromático en la cadena polimérica como un "bloque" (o segmento) de homopolímero, que tiene un número de unidades de repetición uniformes consecutivas, que imparte al bloque un grado elevado de contenido aromático. Un monómero aromático de vinilo preferente es estireno.

El segundo componente monomérico de este polímero puede ser cualquier monómero capaz de polimerizar con el comonómero aromático de vinilo. Entre los ejemplos de tales monómeros se incluyen dienos tales como 1,3-butadieno, isopreno, cloropreno (proporcionando así copolímeros de bloque de vinilo aromático/dieno), ésteres de acrilato, ésteres de metacrilato, y óxidos de alquileo. Todos estos monómeros se pueden copolimerizar con monómeros aromáticos de vinilo para producir polímeros de bloque, por lo general en condiciones aniónicas. Generalmente, con estos monómeros se requieren bajas temperaturas, en particular cuando se emplean ésteres de acrilato o metacrilato.

Las condiciones para la copolimerización de bloque de ésteres de acrilato y metacrilato en polímeros de poliestireno monoaniónicos y dianiónicos se describen en la Encyclopedia of Polymer Science and Engineering (1987 ed.) Vol. 2. Se usan varias técnicas en la fabricación de polímeros de bloque aromáticos de vinilo, la más frecuente de las cuales implica la intermediación de un segmento de poliestireno "vivo" que tiene el resto aniónico en uno o ambos extremos de la molécula. Por tanto, los sitios aniónicos vivos se pueden utilizar para injertar el siguiente tipo de bloque mediante reacción de adición o desplazamiento en el segundo tipo de monómero elegido.

Otros tipos de monómeros pueden sufrir polimerizaciones aniónicas para formar el copolímero de bloque mediante reacciones de apertura de anillo iniciadas por intermedios de poliestireno aniónicos. Estos incluyen epóxidos, episulfuros, anhídridos, siloxanos, lactonas y lactamas. El ataque nucleofílico sobre los monómeros epóxido por poliestirenos aniónicos, por ejemplo, puede producir, en un bloque de polioxialquileo, un poliéter que termina un grupo alcóxido. Se puede usar similares polimerizaciones de apertura de anillo de lactonas para introducir un segmento de poliéster y los siloxanos pueden producir bloques de polisiloxano.

Comonómeros particularmente preferidos para la copolimerización aniónica con los monómeros aromáticos de vinilo son los dienos. Los dienos contienen dos enlaces dobles, habitualmente situados conjugados en una relación de 1,3. Las olefinas que contienen más de dos dobles enlaces, a veces denominadas polienos, también se consideran incluidas dentro de la definición de "dienes" como se usa en el presente documento. Los ejemplos de tales monómeros de dieno se incluyen 1,3-butadieno y butadienos sustituidos con hidrocarbilo, tales como isopreno y 2,3-dimetilbutadieno. Estos y muchos otros monómeros son bien conocidos y ampliamente utilizados como componentes de elastómeros, así como monómeros modificadores para otros polímeros. Preferentemente, el dieno es un dieno conjugado que contiene de 4 a 6 átomos de carbono. Entre los ejemplos de dienos conjugados se incluyen 1,3 butadieno y butadienos sustituidos con hidrocarbilo, tales como piperileno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, cloropreno e isopreno, siendo particularmente preferentes isopreno y butadieno. Mezclas de tales dienos conjugados son también útiles. En particular, los copolímeros de bloque de estireno/isopreno hidrogenados, son útiles. En un copolímero de bloque aromático/dieno hidrogenado, normalmente es el bloque que contiene el monómero de dieno el que está hidrogenado, siendo la porción aromática generalmente más resistente a la hidrogenación.

65

El contenido de monómero aromático de vinilo de los copolímeros (B) es de 15 a 60 % o de 30 a 60 % en peso. El contenido de comonómero restante de estos copolímeros es de, al menos, 40 % o de 40 o 50 % a 85 o 70 % en peso. En referencia a la cantidad relativa de monómero aromático de vinilo en el polímero (B), es útil hacer referencia al peso molecular promedio en peso total de la porción de la molécula derivada de tales monómeros. Este es típicamente de 20.000 a 40.000 de peso molecular promedio en peso. Esta porción de monómeros puede producirse en bloques o, por lo demás, estar distribuida dentro de los polímeros. Por lo tanto, un polímero con un peso molecular de 100.000, que contiene aproximadamente un 30 % de monómeros de estireno, tendría un peso molecular del resto de estireno de 30.000.

Si el comonómero restante, es decir, otro que no sea el monómero aromático de vinilo, es un dieno conjugado alifático, el tercero y otros monómeros también pueden estar presentes, normalmente en cantidades relativamente pequeñas (por ejemplo, de 5 a 20 por ciento), incluyendo materiales tales como óxidos de olefina C<sub>2-10</sub>, ε-caprolactona y δ-butirolactona. Dado que los copolímeros de dibloque y tribloque que contienen aromático el vinilo se hacen mediante la adición y polimerización secuencial de los componentes monoméricos individuales, la mezcla de polimerización contendrá una gran preponderancia de solo uno de los monómeros en cualquier etapa concreta en el proceso de polimerización en general. comparación, en la fabricación de un copolímero de bloque aleatorio, más de un monómero puede estar presente en cualquier etapa particular de la polimerización.

Los copolímeros de estireno-dieno, como un ejemplo preferente, se pueden preparar por métodos bien conocidos en la materia. Dichos polímeros de bloque de estireno/dieno generalmente se preparan mediante polimerización aniónica, utilizando diversas técnicas, y alterando las condiciones de reacción para producir las características más deseables en el polímero resultante. En una polimerización aniónica, el iniciador puede ser un material organometálico, tal como un alquil-litio, o el anión formado mediante transferencia de electrones de un metal del grupo IA de un material aromático, tal como naftaleno. Un material organometálico preferente es un alquil-litio, tal como sec-butil litio; la polimerización se inicia mediante la adición del anión butilo al monómero de dieno o al estireno.

Como alternativa, un polímero dibloque vivo puede acoplarse mediante la exposición a un agente tal como un dialquil-diclorosilano. Cuando las "cabezas" carbaniónicas de dos polímeros vivos dibloque A-B se acoplan usando un agente de este tipo se produce precipitación de LiCl, para dar un polímero tribloque A-B-A de una estructura algo diferente a la obtenida mediante el método de adición de monómeros secuencial descrito anteriormente, donde el tamaño del bloque B central es el doble que el bloque B en el intermedio dibloque vivo (aniónico) de partida.

Los copolímeros de bloque hechos mediante la adición consecutiva de estireno para dar un segmento de homopolímero (A) relativamente grande, seguido de un dieno, para dar un segmento homopolímero (B) relativamente grande se conocen como copolímeros de poli-A-de *polibloque*-B o polímeros dibloque A-B.

Por lo general, un monómero u otro en una mezcla polimerizará más rápidamente, lo que lleva a un segmento que es más rico en dicho monómero, contaminado por la incorporación ocasional del otro monómero. En algunos casos, este puede usarse de forma beneficiosa para construir un tipo de polímero denominado "polímero de bloque aleatorio", o "polímero de bloque ahusado". Cuando una mezcla de dos monómeros diferentes se polimeriza aniónicamente en un disolvente parafínico no polar, se iniciará selectivamente y, por lo general, polimerizará para producir un segmento de homopolímero relativamente corto. La incorporación de la segunda monómero es inevitable y esto produce un segmento corto de estructura diferente. La incorporación del primer tipo de monómero produce después otro segmento corto de dicho homopolímero y el proceso continúa, para dar una distribución alterna más o menos "aleatoria de segmentos relativamente cortos de homopolímeros, de diferentes longitudes. Generalmente se considera que los polímeros de bloque aleatorios son los que comprenden más de 5 de tales bloques. En algún momento, un monómero se deplecionará, favoreciendo la incorporación del otro, lo que lleva a bloques cada vez más largos de homopolímero, en un "copolímero de bloque ahusado".

La hidrogenación de los polímeros de bloque insaturados obtenidos inicialmente produce polímeros que son más estables oxidativa y térmicamente. La reducción se lleva a cabo típicamente como parte del proceso de polimerización, utilizando catalizador de níquel finamente dividido o en soporte. Otros metales de transición también se pueden usar para efectuar la transformación. La hidrogenación se lleva a cabo normalmente para reducir aproximadamente el 94 a 96 % de la insaturación olefínica del polímero inicial. En general, se prefiere que estos copolímeros, por razones de estabilidad oxidativa, contengan no más de 5 % y, más preferentemente, no más de 0,5 % de insaturación olefínica residual en base a la cantidad total de dobles enlaces olefínicos presentes en el polímero antes de la hidrogenación. Dicha insaturación se puede medir por numerosos medios bien conocidos por los expertos en la técnica, tales como espectroscopia de resonancia magnética de infrarrojos o nuclear. Lo más preferentemente, estos copolímeros no contienen insaturación discernible, como se determina mediante las técnicas analíticas mencionadas anteriormente.

Los copolímeros (B) y, en particular, los copolímeros de estireno-dieno, son copolímeros de bloque donde una porción de los bloques está compuesta por segmentos de homopolímero u homooligómero del monómero aromático de vinilo y otra porción de los bloques están compuestos por segmentos de homopolímero u homooligómero del monómero de dieno, como se ha descrito anteriormente. Los polímeros poseen generalmente un peso molecular

promedio en peso de al menos más que 50.000, preferentemente de al menos 100.000, más preferentemente de al menos 150.000, y, lo más preferentemente, de al menos 200.000. En general, los polímeros no deberían exceder de un peso molecular promedio en peso de 500.000, preferentemente 400.000 y más preferentemente 300.000. Los pesos moleculares promedio en peso se pueden determinar como se ha descrito anteriormente. El peso molecular promedio en número para tales polímeros se puede determinar mediante varias técnicas conocidas. Un método conveniente para tal determinación es mediante cromatografía de exclusión por tamaño (también conocida como cromatografía de permeación en gel (GPC)), que proporciona adicionalmente información de la distribución de peso molecular, véase W. W. Yau, J. J. Kirkland y D. D. Bly, "Modern Size Exclusion Liquid Chromatography", John Wiley and Sons, Nueva York, 1979. La polidispersidad (la relación  $P_m/M_n$ ) de ciertos polímeros de bloque particularmente adecuado está típicamente entre 1,0 y 1,2.

Entre los monómeros que pueden usarse para preparar los copolímeros (B) de la presente invención son 1,3-butadieno, 1,2-pentadieno, 1,3-pentadieno, isopreno, 1,5-hexadieno, y 2-cloro-1,3-butadieno, y olefinas aromáticas tales como estireno,  $\alpha$ -metilestireno, orto-metilestireno, meta-metilestireno, para-metilestireno y para-t-butilestireno y mezclas de los mismos. Otros comonómeros se pueden incluir en la mezcla y en el polímero, que no cambian sustancialmente el carácter del polímero resultante. El contenido de comonómero se puede controlar mediante la selección del componente catalizador y controlando la presión parcial de los diversos monómeros, como se ha descrito con mayor detalle anteriormente.

Los copolímeros dibloque hidrogenados adecuados de estireno/isopreno están disponibles comercialmente en Infineum con los nombres comerciales Infineum™ SV140 (antes Shellvis™ 40) ( $\bar{P}_m$  aproximadamente 200.000), Infineum™ SF150 ( $\bar{P}_m$  aproximadamente 150.000) y Infineum™ SV160 ( $\bar{P}_m$  aproximadamente 150.000), así como en Septon Company of America (Kuraray Group) con los nombres comerciales Septon™ 1020 ( $\bar{P}_m$  aproximadamente 150.000) and Septon™ 1001 ( $\bar{P}_m$  aproximadamente 200,000). Los copolímeros de bloque aleatorios hidrogenados de estireno/1,3-butadieno adecuados están disponibles en BASF con el nombre comercial Glissoviscal™ ( $\bar{P}_m$  aproximadamente 160,000-220,000). Una descripción más detallada de algunos de estos polímeros y su fabricación se encuentra en la patente de Estados Unidos 5.747.433, véase la columna 3, líneas 56 a la columna 8, línea 62.

Una forma alternativa del copolímero de bloque útil en la presente invención son polímeros de estrella. Estos se describen con detalle en varias patentes, incluyendo la patente de Estados Unidos 6.034.042, que da a conocer polímeros de estrella que tienen brazos de copolímero tetrabloque de poliisopreno-polibutadieno-poliisopreno hidrogenado con un bloque de poliestireno. Otra de tales patentes es la patente de Estados Unidos 5.458.8791, que da a conocer polímeros de estrella que tienen brazos de copolímero tribloque de poliisopreno y poliestireno hidrogenado. donde el poliestireno se coloca cerca del núcleo del polímero estrella. Tales polímeros están disponibles en Infineum con el nombre Shellvis™ 250, -260, o -300. Los polímeros estrella adecuados, por lo tanto, incluyen polímeros de estrella de estireno/butadieno hidrogenados y polímeros de estireno/isopreno hidrogenados.

En composiciones concentradas, en particular en aceite mineral, la cantidad del copolímero de bloque de dieno/aromático de vinilo hidrogenado es típicamente de 1 a 30 por ciento en peso, a menudo de 1 a 25 o de 1 a 15 por ciento en peso. A concentraciones muy por debajo del 1 %, el polímero es soluble en el aceite sin exhibir una viscosidad indebidamente aumentada debido a la asociación, de modo que algunas de las ventajas antes mencionadas de la presente invención no se realizan completamente, aunque las propiedades viscosimétricas mejoradas descritas a continuación todavía serán evidentes. A concentraciones muy por encima de 15 – 30 %, la composición puede exhibir un aumento de la viscosidad y ciertas dificultades en la manipulación, incluso en presencia del componente (A) de la presente invención. Un intervalo de concentración preferente del componente (B) es de 2 a 12 por ciento en peso; más preferentemente de 4 a 8 o de 5 a 7 por ciento, en un concentrado. En un lubricante totalmente formulado, la concentración de componente (B) se reducirá de manera correspondiente, a, por ejemplo, de 0,05 a 1,5 por ciento, de 0,2 a 1 por ciento, o de 0,4 a 0,8 por ciento en peso.

Las proporciones relativas en peso de los polímeros (A) y (B), ya sea en un concentrado o un lubricante totalmente formulado, son típicamente de 20:80 a 60:40, o de 30:70 a 50:50, o de 35:65 a 45:55, o 40:60 o, en otras realizaciones, 1,0: (0,1 - 10), o 1,0: (0,2 - 5), o 1,0: (0,5 - 2).

En otra realización, la mezcla de polímeros (A) y (B) se puede proporcionar como una mezcla sólida de los polímeros descritos anteriormente, con poco o ningún diluyente. La mezcla sólida puede ser una mezcla de partículas de cada uno de los polímeros o puede comprender partículas que son en sí mismas una mezcla (por ejemplo, mediante mezcla en fusión) de los polímeros individuales. Las cantidades y proporciones de los polímeros (A) y (B) serán como se ha descrito anteriormente. Las partículas sólidas se pueden emplear mediante su disolución en un aceite de viscosidad lubricante o en otro líquido diluyente.

El contenido del polímero (A) y (B) de un concentrado de mejorador de la viscosidad polimérico es, típicamente, de 5-40 % en peso, en un aceite mineral, hidrocarburo sintético, o diluyente éster. Con polímeros no asociativos, tales

como copolímeros de olefina, polímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM), polímeros de butilo, o concentrados de polimetacrilatos se pueden preparar a concentraciones relativamente altas sin experimentar viscosidades aparentes indebidamente altas. Los copolímeros de bloque de estireno-dieno, sin embargo, son altamente asociativos a través de, se especula, la afinidad mutua de sus segmentos de poliestireno, de modo que la cantidad de polímero que se puede disolver antes de que la viscosidad del concentrado se haga demasiado grande para verter, es relativamente baja. El problema de asociación se ve agravado por el uso de aceites minerales no polares o diluyentes de hidrocarburos sintéticos que son ellos mismos, disolventes relativamente pobres para los segmentos de poliestireno en los copolímeros de bloque. En estos diluyentes, el grado de asociación es relativamente alto.

En la presente invención, la presencia adicional de polímero (A) junto con el polímero (B) impide o reduce al mínimo el espesamiento que, de otro modo, resultaría de la presencia de (B) a una concentración relativamente alta, tal como se encuentra en un concentrado. Otro grupo de ventajas de la presente invención es que las presentes mezclas de polímeros, cuando están en la forma relativamente más diluida de un lubricante totalmente mezclado, exhiben excelentes propiedades viscosimétricas, incluyendo excelentes propiedades a temperatura baja, tal como la prueba del simulador de arranque en frío (CCS) (ASTM D -5293), la prueba de viscosímetro minirotatorio (MRV) (ASTM D-4684), y la viscosidad de Brookfield (ASTM D-5133], así como propiedades a temperatura alta como la estabilidad a cizalladura alta (HTHS) (ASTM D-4683)], el rendimiento de espesamiento tras la adición del polímero, y, también, un índice de estabilidad a la cizalladura (SSI) sustancialmente menor (mejorado) (ASTM D-6278).

#### Aceite de viscosidad lubricante

Las composiciones lubricantes y métodos de la presente invención usan un aceite de viscosidad lubricante, incluyendo aceites lubricantes naturales o sintéticos y mezclas de los mismos. A menudo se usan mezclas de aceites minerales y aceites sintéticos, en particular aceites de polialfaolefinas y aceites de poliéster.

Los aceites naturales incluyen aceites animales y aceites vegetales (por ejemplo, aceite de ricino, aceite de manteca de cerdo y otros ésteres de ácidos vegetales), así como aceites lubricantes minerales tales como aceites de petróleo líquido y aceites lubricantes minerales tratados con disolvente o tratados con ácido de los tipos parafínico, nafténico o parafínico-nafténico mixto. Los aceites hidrotratados o hidrocraqueados están incluidos dentro del alcance de los aceites útiles de viscosidad lubricante. Los aceites de viscosidad lubricante derivados de carbón o pizarra también son útiles. Los aceites lubricantes sintéticos incluyen aceites hidrocarbonados y aceites hidrocarbonados halosustituidos, tales como olefinas polimerizadas e interpolimerizadas y mezclas de los mismos, alquilbencenos, polifenilo (por ejemplo, bifenilos, terfenilos, y polifenilos alquilados), éteres de difenilo alquilados y sulfuros de difenilo alquilados y sus derivados, análogos y homólogos de los mismos. Los aceites nafténicos hidrotratados son también bien conocidos.

Los polímeros de óxido de alquileo e interpolímeros y derivados de los mismos y aquellos donde los grupos hidroxilo terminales se han modificado mediante, por ejemplo, esterificación o eterificación, constituyen otras clases de aceites lubricantes sintéticos conocidos que se pueden utilizar.

Otra clase adecuada de aceites lubricantes sintéticos que pueden usarse comprende los ésteres de ácidos dicarboxílicos y los preparados a partir de ácidos monocarboxílicos de C<sub>5</sub> a C<sub>12</sub> y polioles o éteres de poliol.

Otros aceites lubricantes sintéticos incluyen ésteres líquidos de ácidos que contienen fósforo, tetrahidrofuranos poliméricos, aceites basados en silicona, tales como los aceites de polialquil-, poliaril-, polialcoxi o poliariloxi-siloxano y aceites de silicato.

Los aceites sin refinar, refinados y re-refinados, naturales o sintéticos (así como mezclas de dos o más de cualquiera de estos) del tipo divulgado anteriormente en el presente documento se pueden usar en las composiciones de la presente invención. Los aceites sin refinar son los obtenidos directamente de una fuente natural o sintética sin tratamiento de purificación adicional. Los aceites refinados son similares a los aceites no refinados, excepto que han sido tratados adicionalmente en una o más etapas de purificación para mejorar una o más propiedades. Los aceites re-refinados se obtienen mediante procedimientos similares a los utilizados para obtener aceites refinados aplicados a aceites refinados que ya se han usado en servicio. Tales aceites re-refinados a menudo se procesan adicionalmente mediante técnicas dirigidas a la retirada de aditivos agotados y productos de descomposición del aceite.

Por otra parte, el aceite de viscosidad lubricante puede ser cualquiera de los aceites de los grupos I - V de categoría de aceite base API, incluyendo el Grupo I (> 0,03 % de S y/o < 90 % de saturados, índice de viscosidad 80-120), grupo II (≤ 0,03 % de S y ≥ 90 % de saturados, VI 80-120), grupo III (≤ 0,03 % de S y ≥ 90 % de saturados y, VI ≥ 120), grupo IV (todas las polialfaolefinas), o grupo V (todos los demás) o mezclas de los mismos. Los aceites de los grupos II, III, y IV son particularmente útiles.

El aceite lubricante en la invención, cuando está presente en una cantidad formadora de concentrado, normalmente comprenderá la cantidad mayoritaria de la composición. Por lo tanto, normalmente será de al menos 50 % o 60 % en peso de la composición, preferentemente de 70 a 96 %, y más preferentemente de 84 a 93 %. El aceite puede

comprender el resto de la composición después de representar los componentes (a) y (b) descritos anteriormente y cualquier aditivo opcional.

#### Otros aditivos

5 Las composiciones de la presente invención pueden contener cantidades minoritarias de otros componentes. El uso de tales aditivos es opcional y la presencia de los mismos en las composiciones de la presente invención dependerá del uso particular y del nivel de rendimiento requerido. Las composiciones pueden comprender un modificador de fricción, tal como una sal de cinc de un ácido ditioposfórico. Las sales de cinc de ácidos ditioposfóricos a menudo se conocen como ditioposfatos de cinc, ditioposfatos de O,O-dihidrocarbilo y otros nombres utilizados habitualmente. En 10 ocasiones se hace referencia a ellos mediante la abreviatura ZDP. Una o más sales de cinc de ácidos ditioposfóricos pueden estar presentes en una cantidad minoritaria para proporcionar un rendimiento adicional antidesgaste y antioxidante a presión extrema.

15 Además de las sales de cinc de los ácidos ditioposfóricos tratados anteriormente en el presente documento, otros aditivos que opcionalmente se pueden usar en los aceites lubricantes de la presente invención incluyen, por ejemplo, detergentes, dispersantes, mejoradores de viscosidad auxiliares, agentes inhibidores de la oxidación, agentes de pasivación de metales, agentes depresores del punto de escurrimiento, agentes de presión extrema, agentes antidesgaste, estabilizadores del color y agentes antiespumantes.

20 Los agentes de presión extrema y agentes inhibidores de la corrosión y de la oxidación que se pueden incluir en las composiciones de la invención están ejemplificados por hidrocarburos alifáticos clorados, sulfuros y polisulfuros orgánicos, ésteres de fósforo, incluyendo fosfitos de dihidrocarbonos y trihidrocarbano, y compuestos de molibdeno.

25 Los mejoradores de la viscosidad auxiliares (también denominados a veces como mejoradores del índice de viscosidad) se pueden incluir en las composiciones de la presente invención. Los mejoradores de la viscosidad son, generalmente, polímeros, incluyendo poliisobutenos, ésteres de ácido polimetacrílico, polímeros de dieno, polialquilestirenos, copolímeros de dieno conjugado con alquenilareno y poliolefinas. Los mejoradores de la viscosidad multifuncionales, que tienen propiedades dispersantes y/o antioxidantes, se conocen y se pueden usar 30 opcionalmente. Tales productos se describen en numerosas publicaciones.

Los depresores del punto de escurrimiento son un tipo particularmente útil de aditivo que a menudo se incluye en los aceites lubricantes descritos en el presente documento. Véase, por ejemplo, la página 8 de "Lubricant Additives" de C.V. Smalheer y R. Kennedy Smith (Lezius-Hiles Company Publisher, Cleveland, Ohio, 1967). Los ejemplos de 35 depresores del punto de escurrimiento son poliacrilatos, naftalenos alquilados, maleato y fumarato de estireno/alquilo y copolímeros de éster de maleato/acetato de vinilo.

Los agentes antiespumantes utilizados para reducir o evitar la formación de espuma estable incluyen siliconas o 40 polímeros orgánicos. Ejemplos de estas y composiciones antiespumantes adicionales se describen en "Foam Control Agents", de Henry T. Kerner (Noyes Data Corporation, 1976), páginas 125-162.

Los detergentes y dispersantes pueden ser del tipo productor de cenizas o sin cenizas. Los detergentes productores de cenizas están ejemplificados por sales neutras y básicas solubles en aceite, donde "sal básica" se utiliza para 45 designar sales metálicas donde el metal está presente en cantidades estequiométricamente mayores que el radical de ácido orgánico, de metales alcalinos o alcalinotérreos con ácidos sulfónicos, ácidos carboxílicos, fenoles o ácidos de fósforo orgánicos caracterizados por al menos un enlace directo carbono-fósforo. Las sales básicas y las técnicas para su preparación y uso son bien conocidas por los expertos en la técnica y no necesitan tratarse con detalle en el presente documento. La extensión de la sobrebasificación que da como resultado una sal básica se indica por el término relación del metal (RM), que indica el número de equivalentes de base por equivalente de ácido.

50 Los detergentes y dispersantes sin cenizas se denominan así a pesar del hecho de que, dependiendo de su constitución, el detergente o dispersante puede, tras la combustión, producir un resto no volátil tal como óxido bórico o pentóxido de fósforo; sin embargo, normalmente no contiene metal y, por lo tanto, no produce una ceniza que contiene metal en la combustión. Además, tales materiales pueden interaccionar con sales de metales cuando se 55 utilizan en una formulación de lubricante de modo que el material ya no está libre de metal. No obstante, estos materiales se denominan habitualmente "sin cenizas." Se conocen muchos tipos en la materia y cualquiera de ellos es adecuado para su uso en los lubricantes de la presente invención. Los siguientes son ilustrativos: (1) Productos de reacción de ácidos carboxílicos (o derivados de los mismos) que contienen al menos 34, y preferentemente al menos 54, átomos de carbono con compuestos que contienen nitrógeno, tales como amina, compuestos hidroxí 60 orgánicos, tales como fenoles y alcoholes, y/o materiales inorgánicos básicos. Los ejemplos de estos "dispersantes carboxílicos" se describen en muchas patentes de Estados Unidos, incluyendo el documento U.S. 3.541.678. (2) Productos de reacción de haluros alifáticos o alicíclicos con aminas de peso molecular relativamente alto, preferentemente polialquilenpoliaminas. Estos se pueden caracterizar como "dispersantes de amina" y ejemplos de los mismos se describen, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos 3.275.554. (3) Productos de reacción de 65 alquil-fenoles donde los grupos alquilo contienen al menos 30 átomos de carbono con aldehídos (especialmente formaldehído) y aminas (especialmente polialquilenpoliaminas), que se pueden caracterizar como "dispersantes de

Mannich". Los materiales descritos en la patente de Estados Unidos 3.413.347 son ilustrativos. (4) Productos obtenidos mediante el tratamiento posterior de la amina carboxilica o dispersantes de Mannich con dichos reactivos on urea, tiourea, disulfuro de carbono, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, anhídridos succínicos sustituidos con hidrocarburos, nitrilos, epóxidos, compuestos de boro, compuestos de fósforo o similares. Ejemplos de materiales de este tipo se describen en la patente de Estados Unidos 4.234.435. (5) Interpolímeros de monómeros solubilizantes en aceite, tales como metacrilato de decilo, éter decílico de vinilo y olefinas de alto peso molecular con monómeros que contienen sustituyentes polares, por ejemplo, acrilatos o metacrilatos de aminoalquilo, acrilamidas y acrilatos sustituidos con poli-(oxietileno). Estos se pueden caracterizar como "dispersantes poliméricos" y ejemplos de los mismos se divulgan en, por ejemplo, la patente de Estados Unidos 3.329.658.

Los aditivos ilustrados anteriormente pueden estar cada uno presente en composiciones lubricantes a una concentración de tan poco como 0,001 % en peso que por lo general van desde 0,01 % a 20 % en peso, más a menudo de 1 % a 12 % en peso.

#### Composiciones de aceite lubricante

Las composiciones de aceite lubricante de la presente invención contienen una cantidad mayoritaria de un aceite de viscosidad lubricante y una cantidad minoritaria, normalmente de 0,1 a 2 % en peso de la mezcla de polímeros (A) y (B) sobre una base limpia, libre de diluyente, preferentemente de 0,5 a 1,5 % en peso. Los componentes que componen la mezcla de polímeros se pueden añadir también, individualmente, al aceite de viscosidad lubricante. En este caso, las cantidades relativas de los componentes añadidos de forma individual están en la misma relación que se utiliza en la mezcla.

#### Concentrados de aditivos

La mezcla de la presente invención puede estar presente como un componente de un concentrado de aditivo. Los concentrados de aditivos comprenden las mezclas de la presente invención, opcionalmente junto con otros aditivos que mejoran el rendimiento en forma concentrada, por lo general en presencia de un diluyente orgánico, sustancialmente inerte, normalmente líquido. Una amplia variedad de diluyentes, tales como disolventes y aceites de hidrocarburos, son diluyentes útiles. Más a menudo, el diluyente es un aceite de viscosidad lubricante.

Típicamente, las mezclas de la presente invención están presentes en concentrados de aditivos en cantidades de 1 % a 50 % en peso, a menudo hasta 20 % basado en el peso total del concentrado de aditivo. No todos los fabricantes de lubricantes son capaces de manipular polímeros sólidos, por lo que con frecuencia es necesario proporcionar la mezcla polimérica en una forma líquida que pueda manipularse sin necesidad de equipo especializado. El propósito de suministrar la mezcla en forma concentrada es reducir los costes de envío de la mezcla que contiene polímero al usuario final. El concentrado de aditivo contiene típicamente la cantidad máxima de materiales activos (polímero y otros aditivos mejoradores del rendimiento) teniendo en cuenta la necesidad de ser capaz de manipular, por ejemplo, bombear, verter o, por lo demás, liberar el concentrado. La consistencia del concentrado de aditivo dependerá de la cantidad de polímero presente en el mismo y puede variar de líquido a gel a sólido. Por lo tanto, la cantidad de polímero contenido en el concentrado de aditivo con frecuencia dependerá de la capacidad del mezclador del lubricante para manipular el concentrado.

A menudo, la composición de polímero y los concentrados de aditivos que contienen los mismos contendrán una cantidad pequeña, típicamente de 0,01 % a 1 % en peso de un antioxidante, tal como un fenol impedido o una amina aromática.

La mezcla se puede preparar en forma pura, esencialmente libre de diluyente mediante la de los componentes de polímero individuales sin diluyente. Dicha mezcla típicamente requiere un equipo especializado, por ejemplo, los equipos que permiten combinar los componentes mediante molienda, calandrado o extrusión, son todos útiles para la preparación de mezclas esencialmente libres de diluyente.

Otro medio para la preparación de mezclas de polímeros libres de diluyente es disolver los polímeros, individualmente o juntos, en un disolvente donde cada componente polimérico es soluble, a continuación, retirar el disolvente de la solución de polímero mediante evaporación, separación del disolvente por calentamiento de la solución, con frecuencia a presión reducida, precipitación de la mezcla polimérica de la solución por enfriamiento de la solución a una temperatura a la que la mezcla polimérica ya no es soluble, o precipitar la mezcla polimérica de la solución mezclando la solución que contiene polímero con otro disolvente donde la mezcla polimérica es insoluble o tiene una solubilidad limitada solamente u otras técnicas bien conocidas por los expertos en la técnica.

Las mezclas, los concentrados y los lubricantes descritos en el presente documento son útiles para la lubricación de motores de combustión interna, que pueden incluir motores de cuatro tiempos, de dos tiempos, de encendido por chispa o de encendido por ignición, para turismos, aplicaciones de diesel de objetos pesados, tales como camiones y maquinaria de construcción, motores estacionarios por gas, motores pequeños y portátiles, y motores diesel marinos. En cada caso se suministra al motor un lubricante que contiene las presentes composiciones y se hace funcionar el motor.

Se sabe que algunos de los materiales descritos anteriormente pueden interactuar en la formulación final, de manera que los componentes de la formulación final pueden ser diferentes de los añadidos inicialmente. Por ejemplo, los iones metálicos (de, por ejemplo, un detergente) pueden migrar a otros sitios ácidos de otras moléculas. Los productos formados de este modo, incluyendo los productos formados al emplear la composición de la presente invención en su uso previsto, pueden no ser susceptibles de describir fácilmente. Sin embargo, todas las modificaciones y productos de reacción se incluyen dentro del alcance de la presente invención; la presente invención abarca la composición preparada mezclando los componentes descritos anteriormente.

Los ejemplos siguientes demuestran los principios de la presente invención.

Ejemplo 1. Se preparan mezclas de una mezcla de 50:50 en peso de los polímeros (A) y (B). El polímero A se disuelve primero en un aceite mineral 150N que contiene 0,1 % de un antioxidante de hidroxitolueno butilado (BHT). El antioxidante se añade al aceite mineral a temperatura ambiente. El polímero A, que está en forma de pastilla, se añade lentamente al aceite mientras se calienta y se agita con agitación alta. Después de añadir todo el polímero A, se continúa calentando el aceite a 130 °C y se mantiene a esa temperatura hasta que todas las pastillas de polímero A se han disuelto completamente. El polímero B, que también está en una forma de pastilla, se añade a continuación al aceite con fuerte agitación a 130 °C hasta que todo el polímero B se disuelve por completo. Las mezclas se mantuvieron a 130 °C con fuerte agitación durante dos horas adicionales para asegurar que todos los polímeros son completamente solubles.

El polímero (A) es un copolímero de etileno-propileno con un nivel de etileno de 75 % en peso, un  $\bar{P}_m$  de aproximadamente 88.000, y un SSI de 8. Tiene una cristalinidad de 22 %, una densidad de 867 kg/m<sup>3</sup>, y un punto de fusión de 38 °C. El polímero (B) es Septon™ 1020, un copolímero dibloque de estireno-isopreno (35 % en peso de estireno) segmentado hidrogenado,  $\bar{P}_m$  aproximadamente 150.000, de Septon Company of America.

Ejemplos 2-7 y ejemplo comparativo C1

Los concentrados de la mezcla de polímeros del Ejemplo 1 se preparan en un aceite mineral a las concentraciones totales (A) + (B) como se muestra en la siguiente tabla. Para la comparación, una muestra de Septon™ 1020 también se prepara a una concentración de 5,8 por ciento en peso. Se mide la viscosidad cinemática (D445\_100) de cada uno de los concentrados a 100 °C y los resultados se presentan en unidades de mm<sup>2</sup>segundo<sup>-1</sup> (cSt).

Ejemplo (concentrado)	2	3	4	5	6	7	Ej. comparativo C1
Polímeros	Mezcla al 6 %	Mezcla al 7 %	Mezcla al 8 %	Mezcla al 9 %	Mezcla al 10 %	Mezcla al 11 %	Septon™ 1020 5,8 %
Viscosidad	82	147	207	243	360	631	> 10,000

Ejemplos 8-14 y ejemplos comparativos C2 y C3

Un concentrado que contiene una mezcla 50:50 de polímeros como en el Ejemplo 1 se añade a las formulaciones de aceite utilizando un aceite de base y el paquete de aditivo como se indica a continuación, para formar lubricantes que contienen la mezcla de polímeros. La viscosidad a 100 °C se mide antes y después del cizallamiento en las condiciones de la norma ASTM D6278\_30 (30 pasan la prueba de estabilidad al cizallamiento) y se calcula el índice de estabilidad al cizallamiento (SSI).

Ejemplo:	8	9	10	C2	11	12	13	14	C3
Aceite base	200 N	200 N	200 N	200 N	200 N	200 N	PAO	PAO	PAO
Aditivos <sup>b</sup>	P	P	P	P	ninguno	ninguno	Q	Q	Q
Polímero, % de la concentración	mezcla 1	mezcla 1,17	mezcla 1,34	Sep. 1020 0,97	mezcla 1,50	mezcla 1,67	mezcla 1,24	mezcla 1,31	Sep. 1020 0,96
Viscosidad: inicial	12,88	14,21	15,02	14,45	11,3	11,8	10,6	10,9	10,5
después del cizallamiento	12,86	14,22	14,99	14,12	11,1	11,7	10,5	10,7	9,6
% pérdida de viscosidad	0,16	0	0,2	2,3	1,98	1,03	0,89	1,38	8,2
SSI	1,0	0	0,5	8,9	2,4	1,3	1,1	1,7	10,4

a. "200N": 200 aceite del grupo I neutron API; "PAO": Una mezcla de aceite sintético de poli,alfa,olefina con aceites minerales del grupo III  
 b P y Q son dos paquetes de aditivos comerciales diferentes. "Sep." = Septon™

Ejemplos 15-21 y ejemplos comparativos C4 y C5

5 Las composiciones completamente formuladas se preparan utilizando un aceite base mezclado de polialfaolefinas y aceites base minerales del grupo III e API y aditivos convencionales. Las composiciones se sometieron a las siguientes pruebas y mediciones: la viscosidad cinemática a 100 °C (en mm<sup>2</sup>/s (cSt)); viscosidad a cizalladura alta a temperatura alta (HTHS, ASTM D 4683, en mPa.s); viscosidad CCS (simulador de arranque en frío) (ASTM D5293, promedio de 2 ciclos, en mPa.s), y MRV (viscosímetro minirotatorio, ASTM D4684) a,40 °C (en mPa.s).

Ejemplo:	15	16	17	18	19	20	21	C4	C5
Polímero	mezcla <sup>a</sup>	Septon	Septon						
% de conc.	0,9	1,05	1,2	1,24	1,31	1,35	1,50	1020 0,9	1020 0,96
Viscosidad, 100 °C	9,2	10,0	10,4	10,6	10,9	10,7	11,3	10,0	10,5
Viscosidad HTHS	2,88	3,04	3,17	3,30	3,25	3,34	3,50	2,84	2,89
Viscosidad CCS a,30 °C	5937	6114	6219	6011	5983	6431	6551	5911	5864
Viscosidad MRV a,40 °C	14300	14800	15400	15 000	14700	15 200	16500	18000	185 00
a – mezcla 50:50 como en el ejemplo 1									

10 Los resultados muestran que, cuando están en solución diluida (aproximadamente 1 por ciento en peso), todas las soluciones de polímeros exhiben una viscosidad aceptable, pero en soluciones concentradas, el copolímero de bloque a base de estireno imparte una viscosidad excesiva, un problema que se resuelve mediante el empleo de la mezcla de la presente invención. Además, la estabilidad al cizallamiento de las formulaciones que contienen las mezclas de la presente invención es significativamente mejor que la de los que contienen el copolímero de etilpropileno (Polímero A) o el copolímero de bloque a base de estireno (Polímero B) solo. Este es un resultado inesperado, porque se entiende que el SSI de los polímeros mezclados reflejar normalmente la contribución proporcional del SSI de los componentes individuales en las mezclas.

15  
20 Los resultados muestran además que las formulaciones lubricantes que contienen mezclas de la presente invención muestran una buena viscosidad (baja CCS y una viscosidad MRV superior (inferior) a,40 °C en comparación con el polímero de bloque a base de estireno. También muestran una viscosidad de cizallamiento alta a temperatura alta (más elevada).

25 Ejemplos 22-26 y ejemplos comparativos C6 y C7

Los concentrados que contienen diversas proporciones de polímero A y B (del Ejemplo 1) se preparan de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Las composiciones completamente formuladas se preparan usando los concentrados, un aceite base mezclado de aceite mineral del grupo III de API y polialfaolefinas, y aditivos convencionales y se sometieron a ensayos usando las pruebas y los procedimientos descritos anteriormente. Los resultados se muestran en la tabla siguiente:

Ejemplo		C6	22	23	24	25	26	C7
Proporción A/B		100/0	50/50	45/55	40/60	35/65	30/70	0/100
% de polímero en el concentrado		15	11,0	10,8	10,5	10,3	10,1	6,0
% conc. en el aceite de motor		10,5	10,5	10,5	10,5	11,3	10,5	15,5
% de polímero en el aceite de motor		1,58	1,16	1,13	1,10	1,16	1,06	0,93
Visc. a 100 °C	mm <sup>2</sup> /s	10,5	10,4	10,3	10,3	10,2	10,2	10,4
HTHS	mm <sup>2</sup> /s	3,74	3,12	3,05	3,08	3,13	3,04	2,87
CCS a,35 °C	mPa.s	6586	6 125	6 125	5992	6098	6230	6431
MRV a,40 °C	mPa.s	21 600	15 100	15 300	15 700	15 300	16 100	23 100
SSI		10,4	1,5	0,1	0,9	0,3	2,6	9,5

35 Los resultados muestran que las mezclas de A y B, cuando están en solución diluida (aproximadamente 1,1 por ciento en peso) en las formulaciones de aceite de motor exhiben propiedades a temperatura fría (CCS y MRV), que son mejores (menor viscosidad) que las formulaciones que contienen el copolímero de etileno propileno (polímero A) o el copolímero de bloque a base de estireno (polímero B) por sí solo. Este es un resultado inesperado, porque se entiende que las propiedades de los polímeros mezclados reflejan normalmente la contribución proporcional de los componentes individuales en las mezclas.

5 Los resultados muestran además que las formulaciones lubricantes que contienen mezclas de la presente invención exhiben índices de estabilidad al cizallamiento (SSI) que son mejores (menores) que las formulaciones que contienen el copolímero de etileno propileno (Polímero A) o el copolímero de bloque a base de estireno (Polímero B) solo. nuevo, esto es un resultado esperado, ya que el SSI de las mezclas de polímeros suele reflejar la contribución proporcional de los componentes individuales en las mezclas.

10 A menos que se indique lo contrario, cada agente químico o composición a la que se hace referencia en el presente documento se interpretará como material de calidad comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados y otros materiales de este tipo que normalmente se entiende que están presentes en la calidad comercial. No obstante, la cantidad de cada componente químico se presenta exclusivo de cualquier disolvente o aceite diluyente, que habitualmente puede estar presente en el material comercial, a menos que se indique lo contrario.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición lubricante, que comprende:

5 un aceite de viscosidad lubricante;

A) de 0,05 a 1,5 por ciento en peso de un copolímero que comprende de 70 a 79 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno ("E"), que tienen un  $\overline{Pm}$  de 50.000 a 100.000,  $\overline{Pm}/\overline{Mn}$  menor de 3, una densidad ("D") de 860 a 896 kg/m<sup>3</sup> y un punto de fusión ("T<sub>f</sub>") de 15 °C a 60 °C, donde E y T<sub>f</sub> cumplen la expresión

$$3,44E,206 \geq T_f;$$

y

15 (B) de 0,05 a 1,5 por ciento en peso de un copolímero de bloque que comprende un primer bloque que comprende un comonomero aromático de vinilo y un segundo bloque que comprende un comonomero de dieno, estando hidrogenado el bloque que contiene monómero de dieno, donde el contenido de monómero aromático de vinilo del copolímero de bloque (B) es 15 a 60 por ciento en peso;

20 donde la proporción en peso (A):(B) es de 20:80 a 60:40, y donde el copolímero de bloque (B) comprende una porción de los bloques que está compuesta por segmentos de homopolímero u segmentos de homooligómero del monómero aromático de vinilo y otra porción que está compuesta por segmentos de homopolímero u homooligómero del monómero de dieno.

25 2. La composición de la reivindicación 1, donde el copolímero de (A) es un copolímero de etileno/propileno.

3. La composición de la reivindicación 1, donde el  $\overline{Pm}$  del copolímero de (A) es mayor que 75.000.

30 4. La composición de la reivindicación 1, donde copolímero de (A) tiene un grado de cristalinidad de 20 a 30 %.

5. La composición de la reivindicación 1, donde la densidad (D) del copolímero y el punto de fusión (T<sub>f</sub>) cumplen la expresión

$$T_f \leq 1,247D,1037$$

35 6. La composición de la reivindicación 1, donde el copolímero de bloques (B) es un copolímero de bloque de estireno/isopreno hidrogenado.

40 7. La composición de la reivindicación 6, donde el copolímero de bloque (B) es un copolímero de dibloque.

8. La composición de la reivindicación 1, donde el contenido de monómero aromático de vinilo del copolímero de bloque (B) es 10 a 60 por ciento en peso.

45 9. La composición de la reivindicación 1, donde el copolímero en bloque (B) tiene un peso molecular promedio en peso de 50.000 a 500.000.

10. La composición de la reivindicación 9, donde el peso molecular promedio en peso del componente de monómero aromático de vinilo total del copolímero de bloque es de 20.000 a 40.000.

50 11. La composición de la reivindicación 1, donde el copolímero de bloque (B) es un copolímero de estrella.

12. La composición de la reivindicación 11, donde el polímero de estrella es un polímero de estireno/butadieno hidrogenado o un polímero de estireno/isopreno hidrogenado.

55 13. La composición de la reivindicación 1, donde la viscosidad lubricante comprende una polialfaolefina o un aceite base mineral del grupo II o el grupo III API.

60 14. La composición de la reivindicación 1, que comprende además al menos un aditivo adicional seleccionado del grupo que consiste en modificadores de la fricción, detergentes, dispersantes, agentes inhibidores de la oxidación, agentes de pasivación de metales, agentes depresores del punto de escurrimiento, agentes de presión extrema, y mejoradores de la viscosidad auxiliares.

15. Un concentrado que comprende:

un aceite de viscosidad lubricante;

- 5 (A) de 1 a 30 por ciento en peso de un copolímero que comprende de 70 a 79 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno ("E"), que tienen un  $\overline{Pm}$  de 50.000 a 100.000,  $\overline{Pm} / \overline{Mn}$  menor de 3, una densidad ("D") de 860 a 896 kg/m<sup>3</sup> y un punto de fusión ("T<sub>f</sub>") de 0 °C a 60 °C, donde E y T<sub>f</sub> cumplen la expresión

$$3,44E - 206 \geq T_f$$

- 10 y  
 (B) de 1 a 30 por ciento en peso de un copolímero de bloque que comprende un primer bloque que comprende un comonomero aromático de vinilo y un segundo bloque que comprende un comonomero de dieno, estando el bloque que contiene monómero de dieno, donde el contenido de monómero aromático de vinilo del copolímero de bloque (B) es 15 a 60 por ciento en peso;

15 donde la proporción en peso (A):(B) es de 20:80 a 60:40, y donde copolímero de bloque (B) comprende una porción de los bloques que está compuesta por segmentos de homopolímero u segmentos de homooligómero del monómero aromático de vinilo y otra porción que está compuesta por segmentos de homopolímero u homooligómero del monómero de dieno.

20 16. Una composición polimérica sólida que comprende:

- 25 A) de 20 a 60 por ciento en peso de un copolímero que comprende de 70 a 79 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno ("E"), que tienen un  $\overline{Pm}$  de 50.000 a 100.000,  $\overline{Pm} / \overline{Mn}$  menor de 3, una densidad ("D") de 860 a 896 kg/m<sup>3</sup> y un punto de fusión ("T<sub>f</sub>") de 0 °C a 60 °C, donde E y T<sub>f</sub> cumplen la expresión

$$3,44E - 206 \geq T_f$$

- 30 y  
 (B) de 40 a 80 por ciento en peso de un copolímero de bloque, que comprende un primer bloque que comprende un comonomero aromático de vinilo y un segundo bloque que comprende un comonomero de dieno, estando el bloque que contiene monómero de dieno monómero hidrogenado, donde el contenido de monómero aromático de vinilo del copolímero de bloque (B) es de 15 a 60 por ciento en peso y donde el copolímero de bloque (B) comprende una porción de los bloques que está compuesta por segmentos de homopolímero u homooligómero del monómero de vinilo aromático y otra porción que está compuesta por segmentos de homopolímero u homooligómero del monómero de dieno.

35 17. Un método para lubricar un motor de combustión interna, que comprende suministrar al mismo la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.