

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 589 952**

51 Int. Cl.:

C10M 161/00 (2006.01)

C10M 167/00 (2006.01)

C10N 40/04 (2006.01)

C10N 20/04 (2006.01)

C10N 40/08 (2006.01)

C10N 40/25 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.04.2007 PCT/US2007/066950**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.11.2007 WO07127663**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.04.2007 E 07760899 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.06.2016 EP 2027236**

54 Título: **Composición lubricante de polímero de estrella**

30 Prioridad:

24.04.2006 US 745417 P

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

17.11.2016

73 Titular/es:

**THE LUBRIZOL CORPORATION (100.0%)
29400 LAKELAND BLVD.
WICKLIFFE, OH 44092-2298, US**

72 Inventor/es:

**SCHOBER, BARTON J.;
BARBER, ALLAN y
BAUM, MARINA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones :

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

ES 2 589 952 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

Composición lubricante de polímero de estrella

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una composición lubricante que contiene un polímero, tal como un polímero de estrella, un agente antidesgaste y un inhibidor de la corrosión. La invención proporciona adicionalmente un método para lubricar un dispositivo mecánico usando la composición lubricante.

10

Antecedentes de la invención

El uso de polímeros de estrella en composiciones lubricantes se conoce. Los polímeros de estrella conocidos en las composiciones lubricantes se resumen en la técnica anterior, a continuación.

15

La solicitud internacional WO 04/087850 divulga composiciones lubricantes que contienen copolímeros de bloque preparados a partir de los procesos de polimerización RAFT (adición, fragmentación y transferencia reversible) o ATRP (polimerización de radicales por transferencia de átomos). Los polímeros tienen propiedades de fricción. El copolímero de bloque puede tener una arquitectura de dos bloques, tres bloques, varios bloques, en cepillo y/o en estrella. No obstante, no se proporcionan guías sobre los métodos adecuados para preparar copolímeros en estrella. También se divulgan polímeros adecuados para grasas, aceites de motor, aceites para cajas de cambios, aceites de turbina, fluidos hidráulicos, aceites de bombas, aceites de transferencia de calor, aceites de aislamiento, aceites de corte y aceites para cilindros.

20

La solicitud de patente de Estados Unidos US05/038146 da a conocer polímeros de estrella derivados de (i) una porción central que comprende un monómero (met) acrílico polivalente, oligómero o polímero del mismo o un monómero no acrílico de divinilo polivalente, oligómero o polímero del mismo; y (ii) al menos dos brazos de éster de (met)acrilato de alquilo polimerizado. Los polímeros se pueden preparar mediante RAFT, ATRP o técnicas mediadas por nitróxido.

30

La solicitud Internacional WO 96/23012 da a conocer polímeros ramificados en estrella preparados a partir de monómeros acrílicos o metacrílicos. Los polímeros tienen un centro o núcleo derivado de ésteres de acrilato o metacrilato de poliolo. Adicionalmente, los polímeros tienen pesos moleculares y otras características físicas que los hacen útiles para composiciones de aceite lubricante. Los polímeros ramificados en estrella divulgados se preparan mediante técnicas de polimerización aniónicas.

35

Los polímeros en estrella del documento EP 979 834 requieren 5-10 por ciento en peso de un (met)acrilato de alquilo de C16 a C30 alquilo y de 5 a 15 por ciento en peso de metacrilato de butilo. Un mejorador del índice de viscosidad con un monómero de (met)acrilato de alquilo de C16 a C30 presente en el 5 por ciento en peso o más tiene un rendimiento de a viscosidad a temperatura baja reducido, debido a que el polímero tiene una textura cerosa.

40

La patente US 5.070.131 divulga composiciones de aceite de motor que tienen un índice de estabilidad al cizallamiento mejorado que consiste, esencialmente, en aceite para motores, un mejorador del índice de viscosidad que comprende un polímero en estrella hidrogenado que comprende al menos cuatro brazos, comprendiendo los brazos, antes de la hidrogenación, unidades monoméricas de diolefina conjugada polimerizada y teniendo los brazos que tiene un peso molecular promedio en número dentro del intervalo de 3.000 a 15.000.

45

Ninguna de las referencias de la técnica anterior anteriores divulgan composiciones lubricantes formuladas completamente que logran simultáneamente un índice de viscosidad aceptable (VI), capacidades de espesamiento de la mezcla de aceite, una mejor economía de combustible, estabilidad al cizallamiento, un buen rendimiento de la viscosidad a baja temperatura y nivel de tratamiento modificador de viscosidad baja, al tiempo que se mantiene el funcionamiento lubricante adecuado para un dispositivo mecánico, tales como sistemas hidráulicos.

50

En vista de la técnica anterior, sería ventajoso tener una composición lubricante que contiene un polímero que es capaz de proporcionar el índice de viscosidad aceptable (VI), las capacidades de espesamiento de la mezcla de aceite, estabilidad al cizallamiento, buen rendimiento a viscosidad a baja temperatura y el nivel de tratamiento con modificador de la viscosidad bajo, mientras que se mantiene el rendimiento lubricante apropiado para un dispositivo mecánico.

55

El documento US 5.955.405 (A) divulga copolímeros de poli(met)acrilato no dispersantes que comprenden de aproximadamente 5 a aproximadamente 15 por ciento en peso de metacrilato de butilo; de aproximadamente 70 a aproximadamente 90 por ciento en peso de un met(acrilato) de alquilo de C10 a C15; y de aproximadamente 5 a aproximadamente 10 por ciento en peso de un met(acrilato) de alquilo de C16 a C30 que proporcionan propiedades de temperatura baja a aceites lubricantes.

60

La presente invención proporciona una composición lubricante capaz de proporcionar un índice de viscosidad (IV) aceptable, capacidades de espesamiento de la mezcla de aceite, estabilidad al cizallamiento, buen rendimiento de

65

viscosidad a baja temperatura y bajo nivel de tratamiento modificador de la viscosidad, mientras que se mantiene el rendimiento lubricante apropiado para un dispositivo mecánico.

Las referencias de la técnica anterior, específicamente los documentos WO 96/23012 y US 5.070.131, emplean técnicas de polimerización aniónica para preparar el polímero. Se cree que las técnicas de polimerización aniónica se implican procesos complejos que requieren sistemas sustancialmente libres de agua, libres de ácido, libres de oxígeno, limpios y que tienen vasos no contaminados. En una realización particular, sería ventajoso tener una composición lubricante que no requiere un polímero preparado con procesos complejos que requieren vasos no contaminados, limpios, secos y libres de oxígeno. La composición lubricante contiene un polímero que no requiere la preparación por técnicas de polimerización aniónica.

Sumario de la invención

En una realización, la invención proporciona una composición lubricante que comprende:

(a) de 0,001 a 15 % en peso de un polímero con (i) un peso molecular promedio en peso de 120.000 a 700.000, (ii) un índice de estabilidad al cizallamiento de 30 a 60 medido mediante la prueba KRL de 20 horas (prueba de cojinetes troncocónicos de Volkswagen) y arquitectura radial o en estrella, en el que el polímero se puede obtener mediante un proceso de polimerización RAFT o ATRP, en el que el polímero es un polimetacrilato, o mezclas de los mismos, y en el que el polimetacrilato deriva de una composición monomérica que comprende:

(i) de 50 % en peso a 100 % en peso de un metacrilato de alquilo, en el que el grupo alquilo del metacrilato tiene de 12 a 15 átomos de carbono;
 (ii) de 0 % en peso a 40 % en peso de un metacrilato de alquilo, en el que el grupo alquilo del metacrilato tiene de 2 a 9 átomos de carbono; y
 (iii) de 0 % en peso a 10 % en peso de un monómero que contiene nitrógeno;

(b) de 0,001 % en peso a 5 % en peso de un agente antidesgaste, en el que el agente antidesgaste comprende un ácido sal o éster que contiene fósforo, o mezclas de los mismos;
 (c) de 0,0001 % en peso a 5 % en peso de un inhibidor de la corrosión, en el que el inhibidor de la corrosión comprende al menos uno de benzotriazoles, 1,2,4-triazoles, bencimidazoles, 2-alquilditiobenzimidazoles, 2-alquilditiobenzotiazoles, 2-(N,N-dialquilditiocarbamoil) benzotiazoles, 2,5-bis (alquilditio)-1,3,4-tiazoles, 2,5-bis (N,N-dialquilditiocarbamoil)-1,3,4-tiadiazoles, 2-alquilditio-5-mercaptotidiazoles o mezclas de los mismos; y
 (d) un aceite de viscosidad lubricante;

En una realización, la invención proporciona un método para lubricar un dispositivo mecánico que comprende un suministro para el dispositivo mecánico de una composición lubricante, en el que el dispositivo mecánico es un sistema hidráulico, y en el que la composición lubricante comprende:

(a) de 0,001 a 15 % en peso de un polímero con un peso molecular promedio en peso 50.000 a 1.000.000, en el que el polímero tiene una arquitectura radial o de estrella, en el que el polímero se puede obtener a partir de un proceso de polimerización RAFT o ATRP, en el que el polímero es un polimetacrilato, o mezclas de los mismos, y en el que el polimetacrilato deriva de una composición monomérica que comprende:

(i) de 50 % en peso a 100 % en peso de un metacrilato de alquilo, en el que el grupo alquilo del metacrilato tiene de 12 a 15 átomos de carbono;
 (ii) de 0 % en peso a 40 % en peso de un metacrilato de alquilo, en el que el grupo alquilo del metacrilato tiene de 2 a 9 átomos de carbono; y
 (iii) de 0 % en peso a 10 % en peso de un monómero que contiene nitrógeno;

(b) de 0,001 % en peso a 5 % en peso de un agente antidesgaste, en el que el agente antidesgaste comprende un ácido sal o éster que contiene fósforo, o mezclas de los mismos;
 (c) de 0,0001 % en peso a 5 % en peso de un inhibidor de la corrosión en el que el inhibidor de la corrosión comprende al menos uno de benzotriazoles, 1,2,4-triazoles, bencimidazoles, 2-alquilditiobenzimidazoles, 2-alquilditiobenzotiazoles, 2-(N,N-dialquilditiocarbamoil) benzotiazoles, 2,5-bis (alquilditio)-1,3,4-tiazoles, 2,5-bis (N,N-dialquilditiocarbamoil)-1,3,4-tiadiazoles, 2-alquilditio-5-mercaptotidiazoles o mezclas de los mismos; y (d) un aceite de viscosidad lubricante.

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona una composición lubricante y un método para lubricar un dispositivo mecánico, como se ha divulgado anteriormente.

Polímero

Tal como se usa en el presente documento, términos tales como "el polímero tiene (o contiene) monómeros compuestos por" significa que el polímero comprende unidades derivadas del monómero concreto al que se hace referencia.

En diferentes realizaciones, el polímero puede contener aproximadamente 20 % en peso o más, o más del 50 % en peso, o aproximadamente 55 % en peso o más, o aproximadamente 70 % en peso o más, o aproximadamente 90 % en peso o más, o aproximadamente 95 % en peso o más, o aproximadamente 100 % en peso de un monómero no-dieno (es decir, unidades de monómero no dieno o unidades derivadas de la polimerización de uno de los monómeros no dieno). Ejemplos de monómeros de dieno incluyen 1,3-butadieno o isopreno. Entre los ejemplos de un monómero no dieno o monovinilo se incluyen estireno, metacrilatos o acrilatos.

En una realización, el polímero puede derivar de aproximadamente 20 % en peso o más de un monómero de monovinilo, en el que el polímero tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 1.000.000, y en el que el polímero tiene una arquitectura radial o en estrella.

Cuando el polímero es un polímero radial o en estrella, la cantidad de monómero de monovinilo como se ha descrito anteriormente solo se refiere a la composición de los brazos poliméricos, es decir, los valores de % en peso tal como se proporcionan son exclusivos de cualquier monómero difuncional (o superior) encontrado en un núcleo de polímero.

Como se describe más adelante en el presente documento, el peso molecular del modificador de la viscosidad se ha determinado usando métodos conocidos, tales como análisis por GPC usando patrones de poliestireno. Los métodos para determinar los pesos moleculares de polímeros son bien conocidos. Los métodos se describen en, por ejemplo: (i) P.J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press 91953), Capítulo VII, pág. 266-315; o (ii) "Macromolecules, an Introduction to Polymer Science", F. A. Bovey y F. H. Winslow, Editors, Academic Press (1979), pág. 296-312. Como se usa en el presente documento, los pesos moleculares promedio en peso y promedio en número de los polímeros de la invención se obtienen mediante la integración del área debajo del pico correspondiente al polímero de la invención, que normalmente es el pico principal de peso molecular alto, excluyendo los picos asociados con diluyentes, impurezas, cadenas poliméricas no acopladas y otros aditivos. Típicamente, el polímero de la invención tiene una arquitectura radial o en estrella.

El peso molecular promedio en peso del polímero puede estar en el intervalo de 50.000 a 1.000.000 o de 100.000 a 800.000 o de 120.000 a 700.000.

Como se usa en el presente documento, el índice de estabilidad al cizallamiento (IEC) se determina mediante la prueba KRL de 20 horas (prueba de cojinetes troncocónicos de Volkswagen). El procedimiento de ensayo se expone tanto en CEC-L-45-A-99 y DIN 51350-6-KRL/C. El IEC del polímero puede estar en el intervalo de 20 a 90, o de 15 a 75 o de 30 a 60.

En diferentes realizaciones, el polímero puede tener un peso molecular promedio en peso de 50.000 a 1.000.000 y un IEC de 10 a 100, o de 20 a 90; o el polímero puede tener un peso molecular promedio en peso de 100.000 a 800.000 y un IEC de 15 a 75; o el polímero puede tener un peso molecular promedio en peso de 120.000 a 700.000 y un IEC de 30 a 60.

El polímero puede ser un homopolímero o un copolímero. En una realización, el polímero es un copolímero. El polímero tiene una arquitectura radial o en estrella. En una realización, el polímero puede ser un polímero radial o en estrella, o mezclas de los mismos. El polímero puede ser un polímero que tiene una arquitectura aleatoria de dos bloques, tres bloques o varios bloques ahusados. Típicamente, el polímero tiene una arquitectura aleatoria o ahusada.

El polímero tiene brazos poliméricos. Para este tipo de materiales, los brazos poliméricos pueden tener una arquitectura de bloques, o heteroarquitectura o arquitectura de bloques ahusados. La arquitectura de brazos ahusados tiene una composición variable a lo largo de la longitud de un brazo polimérico. Por ejemplo, el brazo ahusado puede estar compuesto por, en un extremo, un primer monómero relativamente puro y, en el otro extremo, un segundo monómero relativamente puro. El centro del brazo es más una composición de gradiente de los dos monómeros.

El polímero derivado de un brazo en bloque contiene típicamente uno o más brazos de polímero derivados de dos o más monómeros en la estructura de bloque en el mismo brazo. Una descripción más detallada del brazo en bloque se proporciona en el Capítulo 13 (pág. 333-368) de "Anionic Polymerization, Principles and Practical Applications" de Henry Hsieh y Roderic Quirk (Marcel Dekker, Inc, New York, 1996) (en lo sucesivo en el presente documento denominado Hsieh et al.).

El heterobrazo o "brazo mikto," la arquitectura del brazo polimérico contiene típicamente brazos que pueden variar de uno a otro en cuanto al peso molecular, la composición o ambos, como se define en Hsieh et al., citados anteriormente. Por ejemplo, una porción de los brazos de un polímero dado puede ser de un tipo polimérico y una porción de un segundo tipo polimérico. Se pueden formar polímeros de heterobrazo más complejos combinando porciones de tres o más brazos poliméricos con un agente de acoplamiento.

Los brazos poliméricos pueden estar unidos químicamente a una porción central. La porción central puede ser un monómero (met)acrílico polivalente, oligómero, polímero o copolímero de los mismos, o un monómero de divinilo no acrílico polivalente, oligómero, polímero o copolímero de los mismos. En una realización, el monómero no acrílico de divinilo polivalente es divinilbenceno. En una realización, el monómero (met)acrílico polivalente es un éster de acrilato o de metacrilato de un poliol o una metacrilamida de una poliamina, tal como una amida de una poliamina, por ejemplo, una metacrilamida o una acrilamida. En diferentes realizaciones, el monómero (met)acrílico polivalente es (i) un producto de reacción de condensación de un ácido acrílico o metacrílico con un poliol o (ii) un producto de reacción de condensación de un ácido acrílico o metacrílico con una poliamina.

El poliol, que puede estar condensado con el ácido acrílico o metacrílico en diferentes realizaciones, puede contener de aproximadamente 2 a aproximadamente 20, o de aproximadamente 3 a aproximadamente 15, o de aproximadamente 4 a aproximadamente 12 átomos de carbono; y el número de grupos hidroxilo presentes puede ser de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 o de aproximadamente 2 a aproximadamente 4, o de aproximadamente 2. Los ejemplos de polioles incluyen etilenglicol, poli(etilenglicoles), alcanodiolos tales como 1,6-hexanodiol, o trioles tales como trimetilolpropano, trimetilolpropanos oligomerizados, tales como materiales Boltorn® vendidos por Perstorp polioles. Los ejemplos de poliaminas incluyen polialquilpoliaminas, tales como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina y mezclas de los mismos.

Los 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, hexacrilato de manitol, diacrilato de 4-ciclohexanodiol, dimetacrilato de 1,4-bencenodiol, tetracrilato de pentaeritritol, diacrilato de 1,3-propanodiol, dimetacrilato de 1,5-pentanodiol, bis-acrilatos y metacrilatos de polietilenglicoles de peso molecular de aproximadamente 200 a aproximadamente 4.000, diacrilato de policaprolactonodiol, triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de 1,1,1-trimetilolpropano, diacrilato de pentaeritritol, triacrilato de pentaeritritol, tetracrilato de pentaeritritol, diacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, trimetacrilato de 1,1,1-trimetilolpropano, diacrilato de hexametilendiol o dimetacrilato hexametilendiol o una bis(met)acrilamida de alquileo.

La cantidad de agente de acoplamiento polivalente puede ser una cantidad adecuada para proporcionar 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 ha descrito anteriormente, el experto en la técnica puede determinar fácilmente con experimentación mínima las cantidades adecuadas, a aunque estén implicadas varias variables. Por ejemplo, si se emplea una cantidad excesiva de agente de acoplamiento, o si un exceso de monómero sin reaccionar de la formación de los brazos poliméricos permanece en el sistema, se puede producir reticulación en lugar de formación de estrella. Típicamente, la relación molar de los brazos de polímero y el agente de acoplamiento puede ser de aproximadamente 50:1 a aproximadamente 1,5:1 (o 1:1), o de aproximadamente 30:1 a aproximadamente 2:1, o de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 3:1, o de aproximadamente 7:1 a aproximadamente 4:1, o de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 1:1. En otras realizaciones la relación molar de los brazos de polímero y el agente de acoplamiento puede ser de aproximadamente 50:1 a aproximadamente 0,5:1, o de aproximadamente 30:1 a aproximadamente 1:1, o de aproximadamente 7:1 a aproximadamente 2:1. La relación deseada también puede ajustarse para tener en cuenta la longitud de los brazos, de modo que los brazos más largos a veces toleran o requieren más agente de acoplamiento que los brazos más cortos. Normalmente, el material preparado es soluble en un aceite de viscosidad lubricante.

En una realización, los brazos poliméricos del polímero tienen una polidispersidad de aproximadamente 2 o menos, o aproximadamente 1,7 o menos, o aproximadamente 1,5 o menos, por ejemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 1,4, medido antes de la formación del polímero radial o en estrella o en las unidades no acopladas. En una realización, la composición de polímero total, que incluye el polímero con arquitectura radial o en estrella, tiene polidispersidad con una distribución bimodal o modal superior. Se cree que la distribución bimodal o más alta en la composición polimérica global se debe parcialmente a la presencia de cantidades variables de cadenas poliméricas desacopladas y/o de polímeros desacoplados radiales o en estrella o acoplamiento estrella-estrella formado a medida que se prepara el polímero.

La composición polimérica total con la arquitectura radial o en estrella puede, por lo tanto, también tener presente brazos poliméricos no acoplados (también conocidos como una cadena polimérica o polímero lineal). El porcentaje de conversión de una cadena polimérica a polímero radial o en estrella puede ser al menos aproximadamente 10 %, o al menos aproximadamente 20 %, o al menos aproximadamente 40 %, o al menos aproximadamente 55 %, por ejemplo al menos aproximadamente 70 %, al menos aproximadamente 75 % o al menos aproximadamente 80 %. En una realización, la conversión de la cadena polimérica en polímero radial o en estrella puede ser de

aproximadamente 90 %, o aproximadamente 95 %, o aproximadamente 100 %. En una realización, una porción de las cadenas poliméricas no forma un polímero en estrella y permanece como un polímero lineal. En una realización, el polímero es una mezcla de (i) un polímero con arquitectura radial o en estrella y (ii) cadenas poliméricas lineales (también denominados brazos poliméricos no acoplados). En diferentes realizaciones, la cantidad de arquitectura radial o en estrella dentro de la composición polimérica puede ser de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 85 % en peso, o de aproximadamente 25 % en peso a aproximadamente 70 % en peso de la cantidad de polímero. En diferentes realizaciones, las cadenas poliméricas lineales pueden estar presente en aproximadamente 15 % en peso a 90 % en peso, o de aproximadamente 30 % en peso a aproximadamente 75 % en peso de la cantidad de polímero.

El polímero con arquitectura radial o en estrella puede tener 2 o más brazos, o aproximadamente 5 o más brazos, o aproximadamente 7 o más brazos, o 10 o más brazos, por ejemplo de aproximadamente 12 a aproximadamente 100, o de aproximadamente 14 a aproximadamente 50, o de aproximadamente 16 a aproximadamente 40 brazos. El polímero con arquitectura radial o en estrella puede tener aproximadamente 120 brazos o menos o aproximadamente 80 brazos o menos, o aproximadamente 60 brazos o menos.

El polímero se obtiene/se puede obtener a partir de procesos de polimerización RAFT o ATRP. En una realización, el polímero se puede obtener/es obtenible a partir de un proceso de polimerización RAFT.

En la sección de ejemplos de la solicitud de patente de Estados Unidos US05/038146, ejemplos 1 a 47, se divulgan métodos de preparación de polímeros usando técnicas de ATRP o RAFT.

Descripciones más detalladas de los mecanismos de polimerización y la química relacionada se tratan para ATRP (Capítulo 11, páginas 523 a 628) y RAFT (Capítulo 12, páginas 629 a 690) en el Handbook of Radical Polymerization, editado por Krzysztof Matyjaszewski y Thomas P. Davis, 2002, publicado por John Wiley and Sons Inc (en lo sucesivo en el presente documento denominado "Matyjaszewski et al.").

La discusión del mecanismo de polímero de la polimerización ATRP se muestra en la página 524, en el esquema de reacción 11.1, página 566, esquema de reacción 11.4, esquema de reacción 11.7, en la página 571, esquema de reacción 11.8 en la página 572 y el esquema de reacción 11.9 en la página 575 de Matyjaszewski et al.

En la polimerización ATRP, los grupos que pueden ser transferidos mediante un mecanismo de radicales incluyen halógenos (a partir de un compuesto que contiene halógeno) o varios ligandos. Una revisión más detallada de los grupos que pueden transferirse se describe en el documento US 6.391.996 o párrafos 61 a 65 de la solicitud de patente de Estados Unidos US05/038146.

Los ejemplos de un compuesto que contiene halógeno que pueden usarse en la polimerización ATRP incluyen haluros de bencilo, tales como p-clorometilostireno, α -dicloroxileno, α,α -dicloroxileno, α,α -dibromoxileno, hexaquis(α -bromometil)benceno, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo, 1-bromo-1-feniletano y 1-cloro-1-feniletano; derivados de ácido carboxílico que están halogenados en la posición α , tales como 2-bromopropionato de propilo, 2-cloropropionato de metilo, 2-cloropropionato de etilo, 2-bromopropionato de metilo y 2-bromoisobutirato de etilo; haluros de tosilo tales como cloruro de p-toluenosulfonilo; haluros de alquilo tales como tetraclorometano, tribromometano, cloruro de 1-viniletilo, y bromuro de 1-viniletilo; y derivados halogenados de ésteres de ácido fosfórico, tales como ácido dimetilfosfórico.

En una realización, cuando se emplea el compuesto de halógeno, también hay presente un metal de transición tal como cobre. El metal de transición puede estar en la forma de una sal. El metal de transición es capaz de formar un enlace metal-ligando y la relación entre el ligando y el metal depende del número dentado del ligando y del número de coordinación del metal. El ligando puede ser un ligando que contiene nitrógeno o fósforo.

Los ejemplos de un ligando adecuado incluyen trifenilfosfina, 2,2-bipiridina, alquil-2,2-bipiridina, tal como 4,4-di-(5-heptil)-2,2-bipiridina, tris(2-aminoetil)amina (TREN), N,N,N',N',N"-pentametildietilentriamina, 4,4-di-(5-nonil)-2,2-bipiridina, 1,1,4,7,10,10-hexametiltrietilentetramina y/o tetrametilendiamina. Otros ligandos adecuados se describen en, por ejemplo, la solicitud de patente internacional WO 97/47661. Los ligandos se pueden utilizar individualmente o como una mezcla. En una realización, el ligando que contiene nitrógeno se emplea en presencia de cobre. En una realización, el ligando es un ligando habitual que contiene fósforo con trifenilfosfina (PPh₃). Un metal de transición adecuado para un ligando de trifenilfosfina incluye Rh, Ru, Fe, Re, Ni o Pd.

En la polimerización RAFT, los agentes de transferencia de cadena son importantes. Una revisión más detallada de los agentes de transferencia de cadena adecuados se encuentra en los párrafos 66 a 71 de la solicitud de patente de EE.UU. US05/038146. Los ejemplos de un agente de transferencia de cadena de RAFT adecuado incluyen 1-(2-pirrolidinona)carboditioato de bencilo, (1,2-bencenodicarboximido) carboditioato de bencilo, 2-cianoprop-2-il 1-pirrolocarboditioato de 2-cianoprop-2-ilo, 1-pirrolocarboditioato de 2-cianoprop-2-ilo, 1-imidazolecarboditioato de bencilo, N,N-dimetil-S-(2-cianoprop-2-il)ditiocarbamato, ditiocarbamato de N,N-dietil-S-bencilo, 1-(2-pirrolidona) carboditioato de cianometilo, ditiobenzoato de cumilo, éster de butilo de ácido 2-dodecilsulfanilcarbonylsulfanil-2-metil-propiónico, xantato de O-fenil-S-bencilo, S-(2-etoxi-carbonilprop-2-il)ditiocarbamato de N,N-dietilo, ácido

ditiobenzoico, ácido 4-cloroditiobenzoico, O-etil-S-(1-feniletil)xantato, O-etil-S-(2-(etoxicarbonil)prop-2-il)xantato, O-etil-S-(2-cianoprop-2-il)xantato, O-etil-S-12-cianoprop-2-il)xantato, xantato de O-etil-S-cianometilo, xantato de O-pentafluorofenil-S-bencilo, 3-benciltio-5,5-dimetilciclohex-2-en-1-tiona o 3,3-di(benciltio)prop-2-enedioato de bencilo, ácido S,S'-bis-(α,α' -disustituido- α'' -acético)-tritiocarbonato, ácido S,S'-bis-(α,α' -disustituido- α'' -acético)-tritiocarbonato o ácido S-aquil-S'-(α,α' -disustituido- α'' -acético)-tritiocarbonatos, ditiobenzoato de bencilo, ditiobenzoato de 1-feniletilo, ditiobenzoato de 2-fenilprop-2-ilo, ditiobenzoato de 1-acetoxietilo, hexaquis(tiobenzoiltiometil)benceno, 4-bis(tiobenzoiltiometil)benceno, 1,2,4,5-tetrakis(tiobenzoiltiometil)benceno, 1,4-bis-(2-(tiobenzoiltio)-prop-2-il)benceno, 1-(4-ditiobenzoato de metoxifenil)etilo, ditioacetato de bencilo, ditioacetato de etoxicarbonilmetilo, 2-(etoxicarbonil)prop-2-il ditiobenzoato. ditiobenzoato de 2,4,4-trimetilpent-2-ilo, ditiobenzoato de 2-(4-clorofenil)prop-2-ilo, ditiobenzoato de 3-vinilbencilo, ditiobenzoato de 4-vinilbencilo, dietoxifosfinilditioformato de S-bencilo, tritiooperbenzoato de terc-butilo, 4-cloroditiobenzoato de 2-fenilprop-2-ilo, 1-ditionaftalato de 2-fenilprop-2-ilo, ditiobenzoato de ácido 4-cianopentanoico, tetratiotereftalato de dibencilo, tritiocarbonato de dibencilo, ditiobenzoato de carboximetilo u óxido de poli(etileno) con grupo terminal de ditiobenzoato o mezclas de los mismos.

15 En una realización, un agente de transferencia de cadena de RAFT adecuado incluye éster butílico del ácido 2-dodecilsulfaniltiocarbonilsulfanil-2-metil-propiónico, ditiobenzoato de cumilo o mezclas de los mismos.

Una discusión sobre el mecanismo de polímero de polimerización RAFT se muestra en la página 664 a 665 en la sección 12.4.4 de Matyjaszewski et al.

20 El polímero es un polimetacrilato o mezclas del mismo y deriva de una composición monomérica que comprende:

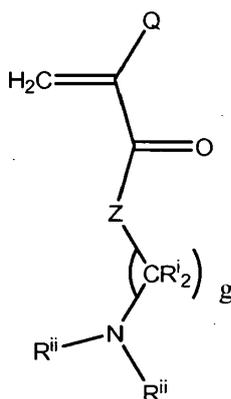
- (a) de 50 % en peso a 100 % (o de 65 % en peso a 95 % en peso) de un metacrilato de alquilo, en el que el grupo alquilo del metacrilato tiene de 12 a 15 átomos de carbono;
- 25 (b) de 0 % en peso a 40 % (o de 5 % en peso a 30 % en peso) de un metacrilato de alquilo, en el que el grupo alquilo del metacrilato tiene de 1 a 9 o de 1 a 4 átomos de carbono (por ejemplo metilo, butilo, o 2-etilhexilo); y
- (c) de 0 % en peso a 10 % en peso (o de 0 % en peso a 5 % en peso) de un monómero que contiene nitrógeno.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término (met)acrilato significa unidades de acrilato o de metacrilato. El (met)acrilato de alquilo incluye, por ejemplo, los compuestos derivados de alcoholes saturados, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, (met)acrilato de, octilo (met)acrilato de 2-metilpentilo, 2-propilheptilo, 2-butilooctilo, 2-etilhexilol, (met)acrilato de nonilo, (met)acrilato de isooctilo, (met)acrilato de isononilo, (met)acrilato de 2-terc-butiloheptilo, (met)acrilato de 3-isopropiloheptilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de undecilo, (met)acrilato de 5-metiloundecilo, (met)acrilato de dodecilo, (met)acrilato de 2-metilododecilo, (met)acrilato de tridecilo, 35 (met)acrilato de 5-metilotrizecilo, (met)acrilato de tetradecilo, (met)acrilato de pentadecilo, (met)acrilato de hexadecilo, (met)acrilato de 2-metilohexadecilo, (met)acrilato de heptadecilo, (met)acrilato de 5-isopropiloheptadecilo, (met)acrilato de 4-terc-butilooctadecilo, (met)acrilato de 5-etilooctadecilo, (met)acrilato de 3-isopropiloctadecilo-, octadecilo, (met)acrilato de nonadecilo, (met)acrilato de eicosilo, (met)acrilato de cetilo eicosilo, (met)acrilato de estearilo eicosilo, (met)acrilato de docosilo y/o eicosilotetratríacontilo; (meta)acrilatos derivados de alcoholes insaturados, tales como (met)acrilato de oleilo; y (met)acrilatos de cicloalquilo, tales como (met)acrilato de 3-vinil-2-butilciclohexilo o (met)acrilato de bornilo.

Los (met) acrilatos de alquilo con grupos derivados de alcohol de cadena larga se pueden obtener, por ejemplo, mediante reacción de un ácido (met)acrílico (mediante esterificación directa) o metacrilato de metilo (por transesterificación) con alcoholes grasos de cadena larga, en los que la reacción de una mezcla de ésteres, de forma que generalmente se obtiene (met)acrilato con grupos de alcohol de varias 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 (ahora Sasol); Epal® 610 y Epal® 810 de Ethyl Corporation; Linevol® 79, Linevol® 911 y Dobanol® 25 L de Shell AG; Lial® 125 de Condea Augusta, Milan; Dehydax® y Lorol® of Henkel KGaA (ahora Cognis) así como Linopol® 7-11 y Acropol® 91 de Uguine Kuhlmann.

En una realización, el polímero en estrella se funcionaliza adicionalmente en el núcleo o los brazos poliméricos con un monómero que contiene nitrógeno. El monómero que contiene nitrógeno puede incluir un monómero heterocíclico de nitrógeno sustituido con vinilo, un monómero de (met)acrilato de dialquilaminoalquilo, un monómero de dialquilaminoalquil(met)acrilamida, un monómero de (met)acrilamida terciaria o mezclas de los mismos.

En una realización, el núcleo o los brazos poliméricos comprenden además una (met)acrilamida o un monómero de (met)acrilato que contiene nitrógeno que puede estar representado por la fórmula:



en la que:

- 5 Q es hidrógeno o metilo y, en una realización, Q es metilo;
 Z es un grupo N-H u O (oxígeno);
 cada Rⁱⁱ es, independientemente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que contiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 8, o de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono;
 10 cada Rⁱ es, independientemente, hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 2 átomos de carbono y, en una realización, cada Rⁱ es hidrógeno; y
 g es un número entero en intervalos que incluyen de aproximadamente 1 a aproximadamente 6, o de aproximadamente 1 a aproximadamente 3.

15 Los ejemplos de un monómero que contiene nitrógeno adecuados incluyen N, N-dimetilacrilamida, N-vinilcarbonamidas tales como N-vinil-formamida, vinilpiridina, N-vinilacetoamida, N-vinil-n-propionamidas, N-vinilhidroxiacetoamida, N-vinilimidazol, N-vinilpirrolidiona, N-vinilcaprolactam, acrilato de dimetilaminoetilo (DMAEA), metacrilato de dimetilaminoetilo (DMAEMA), dimetilaminobutilacrilamida, metacrilato de dimetilamina-propilo (DMAPMA), dimetilaminopropilacrilamida, dimetilaminopropilmetacrilamida, dimetilaminoetilacrilamida o mezclas de los mismos.

20 El polímero puede estar presente en de 0,01 a 12 % en peso, o de 0,05 % en peso a 10 % en peso, o de 0,075 a 8 % en peso de la composición lubricante.

Agente antidesgaste

25 El agente antidesgaste se conoce. El agente antidesgaste comprende un ácido sal o éster que contiene fósforo, o mezclas de los mismos. En una realización, el agente antidesgaste está en la forma de una mezcla.

30 El agente antidesgaste puede contener cenizas (es decir, contiene metal) o no tener cenizas (es decir, está libre de metales antes de su mezcla con otros componentes).

El agente antidesgaste puede derivar de ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido tiosfosfórico, ácido tiosforoso o mezclas de los mismos.

35 El agente antidesgaste incluye (i) un compuesto de fósforo no iónico; (ii) una sal de amina de un compuesto de fósforo; (iii) una sal de amonio de un compuesto de fósforo; (iv) una sal metálica monovalente de un compuesto de fósforo, tal como un dialquilditiofosfato metálico o un dialquifosfato metálico; o (v) mezclas de (i), (ii), (iii) o (iv).

40 En una realización, el agente antidesgaste comprende un dialquilditiofosfato metálico o un dialquifosfato metálico. Los grupos alquilo del dialquilditiofosfato y/o el dialquifosfato pueden ser lineales o ramificados que contienen de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, siempre que el número total de átomos de carbono sea suficiente para hacer que el aceite de dialquilditiofosfato de metálico sea soluble. El metal de la dialquilditiofosfato metálico y/o dialquifosfato normalmente incluye metales monovalentes o divalentes. Los ejemplos de metales adecuados incluyen sodio, potasio, cobre, calcio, magnesio, bario o cinc. En una realización, el agente antidesgaste comprende un dialquilditiofosfato de cinc o mezclas de los mismos. En una realización, el agente antidesgaste comprende un dialquifosfato de cinc o mezclas de los mismos.

45 Los ejemplos de un dialquifosfato de cinc adecuados denominados a menudo ZDDP, ZDP o ZDTP incluyen di-(2-metilpropil) ditiofosfato de cinc, di(amil)ditiofosfato de cinc, di-(1,3-dimetilbutil)ditiofosfato de cinc, di(heptil) ditiofosfato de cinc, di(octil)ditiofosfato de cinc, di-(2-ethylhexil) ditiofosfato, di-(nonil) ditiofosfato de cinc, di-(decil) ditiofosfato de cinc, di(dodecil)ditiofosfato de cinc, di(dodecilfenil) ditiofosfato de cinc, di(heptilfenil)ditiofosfato de cinc, o mezclas de los mismos.

En una realización, el agente antidesgaste es distinto de dialquilditiofosfato de metal.

En una realización, el agente antidesgaste comprende una sal de amonio o de amina de un ácido o éster que contiene fósforo.

5 La sal de amina de un ácido o éster de fósforo incluye ésteres de ácido fosfórico y sales de amina de los mismos; ésteres de ácido dialquilditiofosfórico y sales de amina de los mismos; sales de amina de fosfitos; y sales de amina de ésteres, éteres y amidas carboxílicos que contienen fósforo; y mezclas de los mismos.

10 La sal de amina de un ácido o éster de fósforo puede usarse sola o en combinación. En una realización, la sal de amina de un compuesto de fósforo deriva de una sal de amina de un compuesto de fósforo, o mezclas de los mismos.

15 En una realización, la sal de amina de un ácido o éster de fósforo incluye sal de amina parcial - compuestos de sal metálica parciales o mezclas de los mismos. En una realización, la sal de amina de un ácido o éster de fósforo comprende además un átomo de azufre en la molécula.

20 Las aminas que pueden ser adecuadas para su uso como la sal de amina incluyen aminas primarias, aminas secundarias, aminas terciarias, y mezclas de las mismas. Las aminas incluyen aquellas con al menos un grupo hidrocarbilo, o, en ciertas realizaciones, dos o tres grupos hidrocarbilo. Los grupos hidrocarbilo pueden contener de aproximadamente 2 a aproximadamente 30 átomos de carbono, o, en otras realizaciones, de aproximadamente 8 a aproximadamente 26, o de aproximadamente 10 a aproximadamente 20, o de aproximadamente 13 a aproximadamente 19 átomos de carbono.

25 Las aminas primarias incluyen etilamina, propilamina, butilamina, 2-etilhexilamina, octilamina, y dodecilamina, así como aminas grasas, tales como n-octilamina, n-decilamina, n-dodecilamina, n-tetradecilamina, n-hexadecilamina, n-octadecilamina y oleilamina. Otras aminas grasas útiles incluyen aminas grasas disponibles comercialmente, tales como aminas "Armeen®" (productos disponibles en Akzo Chemicals, Chicago, Illinois), tales como Armeen C, Armeen O, Armeen OL, Armeen T, Armeen HT, Armeen S y Armeen SD, en los que la designación con letra hace referencia al grupo graso, tal como grupos de coco, oleilo, sebo o estearilo.

30 Los ejemplos de aminas secundarias adecuadas incluyen dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, diamilamina, dihexilamina, diheptilamina, metiletilamina, etilbutilamina y etilamilamina. Las aminas secundarias pueden ser aminas cíclicas, tales como piperidina, piperazina y morfolina.

35 La amina puede ser también una amina primaria terc-alifática. El grupo alifático en este caso puede ser un grupo alquilo que contiene de aproximadamente 2 a aproximadamente 30, o de aproximadamente 6 a aproximadamente 26, o de aproximadamente 8 a aproximadamente 24 átomos de carbono. Las alquilaminas terciarias incluyen monoaminas, tales como terc-butilamina, terc-hexilamina, 1-metil-1-amino-ciclohexano, terc-octilamina, terc-decilamina, terc-dodecilamina, terc-tetradecilamina, terc-hexadecilamina, terc-octadecilamina, terc-tetracosanilamina y terc-octacosanilamina.

40 En una realización, la sal de amina de un ácido o éster de fósforo incluye una amina con de C11 a C14 grupos primarios de alquilo terciario o mezclas de los mismos. En una realización, la sal de amina de un compuesto de fósforo incluye una amina con de C14 a C18 aminas primarias de alquilo terciario o mezclas de las mismas. En una realización, la sal de amina de un compuesto de fósforo incluye una amina con de C18 a C22 aminas primarias de alquilo terciario o mezclas de las mismas.

45 Las mezclas de aminas también se pueden usar en la invención. En una forma de realización, una mezcla útil de aminas es "Primene® 81 R" y "Primene® JMT." Primene® 81R y Primene® JMT (ambos producidos y vendidos por Rohm & Haas) son mezclas de aminas primarias de alquilo terciario de C11 a C14 y aminas primarias de alquilo terciario de C18 a C22, respectivamente.

50 En una realización, la sal de amina de un ácido o éster de fósforo o éster es el producto de reacción de un ácido fosfórico alquilado de C14 a C18 con Primene 81R™ (producido y vendido por Rohm & Haas), que es una mezcla de aminas primarias de alquilo terciario de C11 a C14.

55 Los ejemplos de la sal de amina de un ácido o éster de fósforo incluyen el producto o productos de reacción de isopropilo, metil-amil (1,3-dimetilbutil o mezclas de los mismos), ácidos 2-etil-hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, butadecilo, hexadecilo, octadecilo o eicosilo fosfóricos (o ditiofosfóricos) con etilendiamina, morfolina, 2-etilhexilamina o Primene 81R™, y mezclas de los mismos. En una realización, el agente antidesgaste comprende una sal de amina de un ácido o éster de fósforo o mezclas de los mismos. En una realización, el ácido o éster de fósforo es un ácido o éster de fósforo de alquilo C14-C18 con Primene 81R™ o 2-etilhexilamina.

60 En una realización, un ácido ditiofosfórico se puede hacer reaccionar con un epóxido o un glicol. Este producto de reacción se hace reaccionar adicionalmente con un ácido, anhídrido o éster inferior de fósforo. El epóxido incluye un

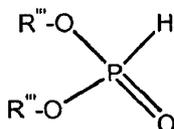
epóxido alifático o un óxido de estireno. Los ejemplos de epóxidos útiles incluyen óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de buteno, óxido de octeno, óxido de dodeceno, óxido de estireno y similares. En una realización, el epóxido es óxido de propileno. Los glicoles pueden ser glicoles alifáticos que tienen de aproximadamente 1 a aproximadamente 12, o de aproximadamente 2 a aproximadamente 6, o de aproximadamente 2 a aproximadamente 3 átomos de carbono. Los reactivos de ácidos ditiofosfóricos, glicoles, epóxidos, de fósforo inorgánico y métodos de reacción de los mismos se describen en las patentes de Estados Unidos números 33.197.405 y 3.544.465. Los ácidos resultantes pueden después salarse con aminas. Un ejemplo de ácido ditiofosfórico adecuado se prepara mediante la adición de pentóxido de fósforo (aproximadamente 64 gramos) a aproximadamente 58 °C durante un período de aproximadamente 45 minutos a aproximadamente 514 gramos de O,O-di(1,3-dimetilbutil)fosforotioato de hidroxipropilo (preparado mediante la reacción de ácido di(1,3-dimetilbutil)-fosforoditioico con aproximadamente 1,3 moles de óxido de propileno a aproximadamente 25 °C). La mezcla se calienta a aproximadamente 75 °C durante aproximadamente 2,5 horas, se mezcla con una tierra de diatomeas y se filtra a aproximadamente 70 °C. El filtrado contiene aproximadamente 11,8 % en peso de fósforo, aproximadamente 15,2 % en peso de azufre y un índice de acidez de aproximadamente 87 (azul de bromofenol).

En una realización, el agente antidesgaste comprende un éster de ácido ditiofosfórico que contiene amida. Una descripción más detallada para el éster del ácido ditiofosfórico que contiene amida se encuentra en el documento US 4.938.884. Una descripción de la estructura molecular se encuentra en la columna 2, líneas 4-28. Los ejemplos adecuados preparados se divulgan en los Ejemplos 1 a 7 (columna 8, línea 45, a columna 10, línea 13 del documento US 4.938.884). Típicamente, el éster de ácido ditiofosfórico que contiene amida se prepara mediante la adición de ácido ditiofosfórico a un acrilato, tal como acrilato de metilo.

En una realización, el agente antidesgaste comprende un éster de ácido ditiofosfórico que contiene carboxílico, por ejemplo éster de metilo de ácido 3-(bis-pentoxi-tiofosforilsulfanil)propiónico, éster de metilo de ácido 3-(dibutoxi-tiofosforilsulfanil) propiónico o mezclas de los mismos.

En una realización, el agente antidesgaste comprende un compuesto de fósforo no iónico. Típicamente, el compuesto de fósforo no iónico puede tener una oxidación de +3 o +5. Las diferentes realizaciones comprenden éster de fosfito, ésteres de fosfato, o mezclas de los mismos.

En una realización, el agente antidesgaste comprende un compuesto de fósforo no iónico que es un fosfito de hidrocarbilo. El fosfito sustituido con hidrocarbilo de la invención incluye los representados por la fórmula:



en el que cada R''' puede ser independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo, con la condición de que al menos uno de los grupos R''' es hidrocarbilo.

Cada grupo hidrocarbilo de R''' puede contener al menos aproximadamente 2 o aproximadamente 4 átomos de carbono. Típicamente, la suma total combinada de átomos de carbono presentes en ambos grupos R''' puede ser menor que aproximadamente 45, menor que aproximadamente 35 o menor que aproximadamente 25. Los ejemplos de intervalos adecuados para el número de átomos de carbono presentes en ambos grupos R''' incluye de aproximadamente 2 a aproximadamente 40, de aproximadamente 3 a aproximadamente 24, o de aproximadamente 4 a aproximadamente 20. Ejemplos de grupos hidrocarbilo adecuados incluyen grupos propilo, butilo, t-butilo, pentilo, hexilo dodecil, butadecilo, hexadecilo u octadecilo. En general, el fosfito de hidrocarbilo es soluble o al menos dispersable en aceite. En una realización, el fosfito de hidrocarbilo puede ser hidrógenofosfito de di-butilo o un hidrógenofosfito de alquilo C₁₆₋₁₈. Una descripción más detallada del compuesto de fósforo no iónico incluye la columna 9, línea 48, a la columna 11, línea 8, del documento US 6.103.673.

En una realización, el agente antidesgaste comprende un éster de fosfato. Ejemplos de un éster de fosfato adecuado incluyen fosfatos de triarilo, tales como fosfato de tricresilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tri-dimetilfenilo, fosfato de tri-butilfenilo, o mezclas de los mismos.

En una realización, el agente antidesgaste comprende un éster de tiofosfato. Ejemplos de un éster de tiofosfato adecuado incluyen tiofosfatos de triarilo, tales como tiofosfato de tricresilo, tiofosfato de trifenilo, tiofosfato de tri-dimetilfenilo, tiofosfato de tri-butilfenilo, o mezclas de los mismos.

El agente antidesgaste está presente en 0,0001 % en peso a 5 % en peso, o de 0,001 % en peso a 2 % en peso, o de 0,05 % en peso a 1,5 % en peso, o de 0,1 % en peso a 1 % en peso de la composición lubricante.

Inhibidor de la corrosión

El inhibidor de corrosión de la invención también se puede describir como desactivadores de metales o un pasivador de metal amarillo.

5 El inhibidor de la corrosión comprende al menos uno de benzotriazoles, 1,2,4-triazoles, bencimidazoles, 2-alquilditiobencimidazoles, 2-alquilditiobenzotriazoles, 2-(N,N-dialquilditiocarbamoil) benzotriazoles, 2,5-bis (alquil-ditio)-1,3,4-tiazoles, 2,5-bis (N,N-dialquilditiocarbamoil)-1,3,4-tiadiazoles, 2-alquilditio-5-mercaptotidiazoles o mezclas de los mismos. En una realización, el inhibidor de la corrosión es un benzotriazol. En una realización, el inhibidor de la corrosión es un 2,5-bis(alquil-ditio)-1,3,4-tiadiazol. El inhibidor de corrosión puede usarse solo o en combinación con otros inhibidores de la corrosión.

15 Los benzotriazoles pueden contener sustituciones de hidrocarbilo en al menos una de las siguientes posiciones del anillo 1- o 2- o 4- o 5- o 6- o 7-. Los grupos hidrocarbilo pueden contener de 1 a aproximadamente 30, o de 1 a aproximadamente 15, o de 1 a aproximadamente 7 átomos de carbono. En una realización, el inhibidor de la corrosión es toliltriazol. En una realización, los benzotriazoles de hidrocarbilo sustituidos en las posiciones 4- o 5- o 6- o 7- se pueden hacer reaccionar adicionalmente con un aldehído y una amina secundaria.

20 Los ejemplos de benzotriazoles de hidrocarbilo adecuados que han reaccionado adicionalmente con un aldehído y una amina secundaria incluyen N,N-bis(heptil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina, N,N-bis(nonil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina, N,N-bis(decil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina, N,N-bis(undecil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina, N,N-bis dodecil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina, N,N-bis(2-etilhexil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina y mezclas de los mismos. En una realización, el inhibidor de la corrosión es N,N-bis(2-etilhexil)-ar-metil-1H-benzotriazol-1-metanamina.

25 En una realización, el inhibidor de la corrosión es 2,5-bis(alquil-ditio)-1,3,4-tiadiazoles. Los grupos alquilo de 2,5-bis(alquil-ditio)-1,3,4-tiadiazoles contienen de 1 a aproximadamente 30, o de aproximadamente 2 a aproximadamente 25, o de 4 a aproximadamente 20, o de aproximadamente 6 a aproximadamente 16 átomos de carbono. Los ejemplos de 2,5-bis(alquil-ditio)-1,3,4-tiadiazoles adecuados incluyen 2,5-bis(terc-octilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(terc-nonilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(terc-decilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(terc-undecilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(terc-dodecilditio)-1,3,4-tiadiazol, o mezclas de los mismos.

35 El inhibidor de la corrosión está presente en de 0,0001 % en peso a 5 % en peso, o de 0,0001 % en peso a 0,5 % en peso, o de 0,0001 % en peso a 0,1 % en peso, o de 0,0005 % en peso a 0,05 % en peso de la composición lubricante.

Aceites de viscosidad lubricante

40 La composición lubricante comprende un aceite de viscosidad lubricante. Tales aceites incluyen aceites naturales y sintéticos, aceite derivado de hidrocraqueo, hidrogenación e hidroacabado, aceites no refinados, refinados y re-refinados, y mezclas de los mismos.

45 Los aceites sin refinar son los obtenidos directamente de una fuente natural o sintética generalmente sin tratamiento de purificación adicional (o con poco).

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. Las técnicas de purificación se conocen en la técnica e incluyen extracción con disolvente, destilación secundaria, extracción con ácido o base, filtración, percolación y similares.

50 Los aceites re-refinados también se conocen como aceites recuperados o reprocesados y se obtienen mediante procedimientos similares a los utilizados para obtener aceites refinados y, a menudo, se procesan adicionalmente mediante técnicas dirigidas a la retirada de aditivos agotados y de productos de la degradación del aceite.

55 Los aceites naturales útiles en la fabricación de los lubricantes de la invención incluyen aceites animales, aceites vegetales (por ejemplo, aceite de ricino, aceite de manteca), 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 y aceites derivados de carbón o pizarra o mezclas de los mismos.

60 Los aceites lubricantes sintéticos son útiles e incluyen aceites de hidrocarburos tales como olefinas polimerizadas e interpolimerizadas (por ejemplo, polibutilenos, polipropilenos, copolímeros de propilenoisobutileno); poli (1-hexenos), poli (1-octenos), poli (1-decenos) y mezclas de los mismos; alquil-bencenos (por ejemplo, dodecilibencenos, tetradecilibencenos, dinonilbencenos, di-(2-etilhexil)bencenos); polifenilos (por ejemplo, bifenilos, terfenilos, polifenilos alquilados); éteres de difenilo alquilados y sulfuros de difenilo alquilados y los derivados, análogos y homólogos de los mismos o mezclas de los mismos.

65

Otros aceites lubricantes sintéticos incluyen ésteres de poliol (tales como Prolube®3970), diésteres, ésteres líquidos de ácidos que contienen fósforo (por ejemplo, fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, y el éster dietílico de ácido decano fosfónico) o tetrahidrofuranos poliméricos. Los aceites sintéticos pueden producirse mediante reacciones de Fischer-Tropsch y típicamente pueden ser hidrocarburos Fischer-Tropsch o ceras hidroisomerizados. En una realización, los aceites se pueden preparar por un procedimiento de Fischer-Tropsch de conversión de gas a líquido sintético, así como otros aceites de gas a líquido.

Los aceites de viscosidad lubricante pueden definirse también como se especifica en las directrices American Petroleum Institute (API) Base Oil Interchangeability Guidelines. Los cinco grupos de aceite base son los siguientes: Grupo I (contenido de azufre > 0,03 % en peso, y/o <90 % en peso de saturados, índice de viscosidad 80-120); Grupo II (contenido de azufre <0,03 % en peso, y ≥90 % en peso de saturados, índice de viscosidad 80-120); Grupo III (contenido de azufre ≤0,03 % en peso, y ≥90 % en peso de saturados, índice de viscosidad ≥120); Grupo IV (todas las polialfaolefinas (PAO)); y el Grupo V (todos los demás no incluidos en los grupos I, II, III, o IV). El aceite de viscosidad lubricante comprende un aceite API del Grupo I, Grupo II, Grupo III, Grupo IV, Grupo V o mezclas de los mismos. A menudo, el aceite de viscosidad lubricante es un aceite API del Grupo I, Grupo II, Grupo III, Grupo IV o mezclas de los mismos. Como alternativa, el aceite de viscosidad lubricante es a menudo un aceite API del Grupo II, Grupo III o Grupo IV o mezclas de los mismos.

La cantidad de aceite de viscosidad lubricante presente es típicamente el resto que queda después de restar a 100 % en peso de la suma de la cantidad de polímero, el agente antidesgaste, el inhibidor de corrosión y otros aditivos de rendimiento.

La composición lubricante puede estar en la forma de un concentrado y/o un lubricante totalmente formulado. Si el polímero, el agente antidesgaste y el inhibidor de la corrosión se encuentran en la forma de un concentrado (que se puede combinar con aceite adicional para formar, en su totalidad o en parte, un lubricante acabado), la relación de los componentes (a), (b) y (c) (es decir, el polímero, el agente antidesgaste, y el inhibidor de la corrosión para el aceite de viscosidad lubricante y/o diluyente de aceite incluyen los intervalos de 1:99 a 99:1 en peso, o 80:20 a 10:90 en peso.

Otro aditivo de rendimiento

La composición de la invención opcionalmente incluye además al menos otro aditivo de rendimiento. Los otros aditivos de rendimiento incluyen dispersantes, detergentes, mejoradores del índice de viscosidad (es decir, modificadores de la viscosidad distintos del polímero (es decir, componente (a) de la invención), antioxidantes, inhibidores de la espuma, desemulsionantes, depresores del punto de escurrimiento, inhibidores de espuma, un ácido o anhídrido carboxílico y mezclas de los mismos.

La cantidad total combinada de los otros compuestos aditivos de rendimiento presentes sobre una base libre de aceite puede incluir intervalos de 0 % en peso a aproximadamente 25 % en peso, o de aproximadamente 0 % en peso a 10 % en peso, o de aproximadamente 0,005 % en peso a aproximadamente 5 % en peso, o de aproximadamente 0,005 % en peso a aproximadamente 1 % en peso, o de aproximadamente 0,005% en peso a aproximadamente 0,5% en peso de la composición. Aunque uno o más de los otros aditivos de rendimiento pueden estar presentes, es habitual que los otros aditivos de rendimiento estén presentes en diferentes cantidades relativas entre sí,

Un dispersante adecuado puede ser un dispersante de succinimida (por ejemplo succinimidias de alqueno de cadena larga N-sustituidos), un dispersante de Mannich, un dispersante que contiene éster, un producto de condensación de un agente de acilación monocarboxílico de hidrocarbilo graso con una amina o amoníaco, un dispersante de alquilaminofenol, un dispersante de hidrocarbílamina, un dispersante de poliéter, un dispersante de polieteramina. En diferentes realizaciones, el dispersante puede ser un dispersante de succinimida, éster de ácido succínico, o de Mannich.

En una realización, el dispersante de succinimida comprende una poliiisobutileno succinimida, en la que el poliiisobutileno tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 400 a aproximadamente 5.000.

Los dispersantes de succinimida y sus métodos de preparación se describen más completamente en las patentes de Estados Unidos 4.234.435 y 3.172.892.

Los dispersantes de hidrocarbílamina son aminas sustituidas con hidrocarbilo. La amina sustituida con hidrocarbilo puede estar formada por calentamiento de una mezcla de una olefina o poliolefina clorada, tal como un poliiisobutileno clorado con una amina tal como etilendiamina en presencia de una base tal como carbonato de sodio como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 5.407.453.

En una realización, la invención comprende además al menos un dispersante derivado de poliiisobutileno, una amina y óxido de cinc para formar un complejo de poliiisobutileno succinimida con cinc. El complejo de poliiisobutileno succinimida con cinc puede usarse solo o en combinación. En una realización, el dispersante comprende un

complejo de poliisobutileno succinimida con cinc o mezclas de los mismos y se describe en más detalle en el documento US 3.163.603.

Los dispersantes también pueden tratarse por métodos convencionales mediante una reacción con cualquiera de diversos agentes. Entre ellos se encuentran boro, urea, tiourea, dimercaptotiadiazoles, disulfuro de carbono, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, anhídridos succínicos sustituidos con hidrocarburos, anhídrido maleico, nitrilos, epóxidos, compuestos de fósforo y/o compuestos de metales. En una realización, el dispersante es un dispersante borado. Típicamente, el dispersante borado comprende el dispersante de succinimida comprende una succinimida poliisobutileno, en la que el poliisobutileno tiene un peso molecular promedio en número de 140 a 5.000.

El dispersante puede estar presente en de 0 % en peso a aproximadamente 5 % en peso, o aproximadamente 0,05 a aproximadamente 2,5 % en peso, o aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,5 % en peso de la composición lubricante.

Los antioxidantes incluyen compuestos de molibdeno tales como ditiocarbamatos de molibdeno, olefinas sulfuradas, sulfuros tales como mercaptano de terc-nonilo que han reaccionado con óxido de propileno (relación molar 1:1) fenoles impedidos (2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 2, 6-di-t-butilfenol, éster butílico de ácido 3- (3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico, éster de isooctilo de ácido 3- (3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenil)propiónico o éster de octilo de ácido 3- (3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenil)2-etilhexilpropiónico), los compuestos amínicos tales como fenilafanftilamina o difenilaminas alquiladas (típicamente di-nonildifenilamina, difenilamina, di-octildifenilamina, butil-octildifenilamina, octil difenilamina estirenilo o dietil difenilamina dinonilo).

El antioxidante puede estar presente en de 0 % en peso a aproximadamente 3 % en peso, o de aproximadamente 0,0° a aproximadamente 1,5 % en peso, o de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,8 % en peso de la composición lubricante.

El detergente puede ser natural o sintético. En una realización, el detergente es sintético.

Detergente puede ser un fenato o un fenato sulfurizado, un sulfonato, un salicilato de alquilo, un salixarato, un saligenina, o mezclas de los mismos.

En una realización, el detergente comprende un fenato o un fenato sulfurizado.

En una realización, el detergente comprende un detergente de sulfonato. El detergente de sulfonato también puede tener propiedades inhibitorias de la corrosión.

El detergente de sulfonato de la composición incluye compuestos representados por la fórmula: $(R^1)_k-A-SO_3M$, en la que cada R^1 es un grupo hidrocarbilo en una realización que contiene de aproximadamente 6 a aproximadamente 40, o de aproximadamente 8 a aproximadamente 35, o de aproximadamente 8 a aproximadamente 30, o de aproximadamente 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono; A puede ser independientemente un grupo de hidrocarburo divalente o multivalente cíclico o acíclico; M es hidrógeno, una valencia de un ion metálico, un ion de amonio o mezclas de los mismos; y k es un número entero de 0 a aproximadamente 5, por ejemplo 0, 1, 2, 3, 4, 5. En una realización k es 1, 2 o 3, en otra realización 1 o 2 y en otra realización 2.

En una realización k es 1 y R^1 es un grupo alquilo ramificado con de aproximadamente 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono. En una realización k es 1 y R^1 es un grupo alquilo lineal con de aproximadamente 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono.

Los ejemplos de grupo alquilo lineal R^1 adecuado incluyen octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, pentadecilo, hexadecilo, eicosilo, o mezclas de los mismos.

Cuando M es una valencia de un ion metálico, el metal puede ser monovalente, divalente, trivalente o mezclas de tales metales. Cuando es monovalente, el metal M incluye un metal alcalino tal como litio, sodio, o potasio, y cuando es divalente, el metal M incluye un metal alcalinotérreo tal como magnesio, calcio o bario. En una realización, el metal es un metal alcalinotérreo. En una realización, el metal es calcio.

Cuando A es un grupo de hidrocarburo cíclico, los grupos adecuados incluyen grupos fenileno o grupos bicíclicos condensados, tales como naftileno, indenileno, indanileno, bicoclopentadieneno o mezclas de los mismos.. En una realización A comprende un anillo de naftileno.

En diferentes realizaciones, el detergente es neutro o sobrecalcificado. En una realización, el detergente es neutro.

Ejemplos de detergentes adecuados incluyen al menos uno de bencenosulfonato sustituido con alquilo C_{8-20} calcio, naftalenosulfonato de dinonilo calcio, naftalenosulfonato de didodecilo calcio, naftalenosulfonato de dipentadecilo calcio, o mezclas de los mismos. En una realización, el detergente comprende naftalenosulfonato de dinonilo de calcio neutro o ligeramente sobrecalcificado o mezclas de los mismos.

El detergente puede estar presente en la composición lubricante e intervalos de 0 a aproximadamente 3 % en peso, o de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 1,5 % en peso, o de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,75 % en peso.

5 Los modificadores de la viscosidad distintos del polímero (a) de la invención, incluyendo copolímeros hidrogenados de estireno-butadieno, copolímeros de etileno-propileno, poliisobutenos, polímeros de estireno-isopreno hidrogenados, polímeros de isopreno hidrogenados, polimetacrilato, poliacrilato, polialquil estirenos, copolímeros de dieno conjugados con alquenilarilo, poliolefinas, y ésteres de copolímeros de anhídrido maleico-estireno. Los polímeros de poli(met)acrilato convencionales pueden derivarse a partir de monómeros sustancialmente e iguales a los definidos para los brazos poliméricos. Sin embargo, el poli(met)acrilato convencional está, generalmente, libre de un grupo funcional seleccionado de entre un halógeno, un grupo N-O = y un grupo -S-C (= S) -. En una realización, el polímero de la invención se mezcla con un modificador de la viscosidad convencional.

15 El modificador de la viscosidad que no sea polímero (a) de la invención puede estar presente en 0 % en peso a aproximadamente 15 % en peso, o de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 12 % en peso, o de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 10 % en peso, o de aproximadamente 0,075 a aproximadamente 8 % en peso de la composición lubricante.

20 El ácido o anhídrido carboxílico de los mismos pueden contener de aproximadamente 10 a aproximadamente 400, o de aproximadamente 20 a aproximadamente 200, o de aproximadamente 30 a aproximadamente 150 átomos de carbono.

25 El ácido o anhídrido carboxílico del mismo se pueden derivar de una poliolefina. La poliolefina puede ser un homopolímero, copolímero o interpolímero. La poliolefina se puede preparar a partir de monómeros polimerizables que contienen de aproximadamente 2 a aproximadamente 16, o de aproximadamente 2 a aproximadamente 8, o de aproximadamente 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono. A menudo, los monómeros polimerizables comprenden uno o más de propileno, isobuteno, 1-buteno, isopreno, 1,3-butadieno, o mezclas de los mismos.

30 En una realización, el ácido carboxílico o anhídrido del mismo, o derivados de los mismos comprenden un ácido succínico, anhídrido del mismo, o un éster carboxílico del mismo.

35 En una realización, el ácido carboxílico o anhídrido del mismo comprende un ácido succínico poliisobutileno o anhídrido del mismo. Una descripción más detallada de un ácido carboxílico adecuado o anhídrido del mismo se describe en el documento WO 93/03121, página 33, línea 10 a la página 37, línea 20.

En una realización, el ácido carboxílico o anhídrido del mismo, o derivados del mismo comprenden el producto de reacción de ácido dodecenilsuccínico con óxido de propileno.

40 El ácido carboxílico o anhídrido del mismo puede estar presentes en intervalos de 0 a aproximadamente 3 % en peso, o de aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 3 % en peso, o de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 1 % en peso, o de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,5 % en peso de la composición lubricante.

45 Otros aditivos de rendimiento, tales como inhibidores de la espuma que incluyen copolímeros de acrilato de etilo y 2-etilhexilacrilato y, opcionalmente, acetato de vinilo; desemulsionantes, incluyendo fosfatos de trialquilo, polietilenglicoles, óxidos de polietileno, óxidos de polipropileno y polímeros de (óxido de etileno-óxido de propileno); depresores del punto de escurrimiento, incluyendo ésteres de anhídrido maleico-estireno, polimetacrilatos, poliacrilatos o poliacrilamidas; agentes de hinchado del sello, incluyendo Exxon Necton-37™ (FN 1380) y Exxon Exxon Mineral Seal Oil (FN 3200); y modificadores de la viscosidad dispersante (a menudo denominados 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 que han reaccionado con una amina; también se pueden usar en la composición de la invención.

55 Aplicación industrial

El método de la invención es útil para la lubricación de un sistema hidráulico.

60 Los ejemplos siguientes proporcionan ilustraciones de la presente invención. Los ejemplos no son exhaustivos y no se pretende que limiten el alcance de la invención.

Ejemplos

65 Ejemplo de preparación 1 (Prep 1) se prepara en una vasija equipada con una entrada de nitrógeno que fluye en alrededor de 28,3 l/h, una agitador mecánico de la velocidad del medio, un termopar y un condensador refrigerado por agua se carga con aproximadamente 80 g de metacrilato de alquilo C₁₂₋₁₅, aproximadamente de 20 g de

metacrilato de metilo, aproximadamente 0,55 g de Trigonox TM -21 (iniciador), aproximadamente 4,07 g de propiónico éster de dodecilo de ácido 2-ácido dodecilsulfaniliocarbonilsulfanil-2-metil-(agente de transferencia de cadena) y aproximadamente 48,2 g de aceite. El contenido de la vasija se agita bajo una manta de nitrógeno durante aproximadamente 20 minutos para asegurar una mezcla suficiente. El flujo de nitrógeno se reduce a aproximadamente 14,2 l/h y la mezcla se fija para calentar a aproximadamente 90 °C durante aproximadamente 3 horas. Se añaden aproximadamente 6,05 g de dimetacrilato de etilenglicol a la vasija y la mezcla se agita a aproximadamente 90 °C durante un período adicional de aproximadamente 3 horas. El producto resultante es una mezcla de polímeros y después se enfría a temperatura ambiente. La fracción principal producto se caracteriza por tener un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 283.300 g/mol y que tiene un peso molecular medio numérico de aproximadamente 215.900 g/mol. Se cree que el polímero tiene al menos 9 brazos poliméricos (que contienen aproximadamente 80 % en peso de metacrilato de alquilo C₁₂₋₁₅, aproximadamente 20% en peso de metacrilato de metilo) y la conversión a un polímero en estrella es 72 %, con 28 % de cadenas poliméricas lineales no acopladas.

Ejemplo comparativo 1 (CE1) está un polimetacrilato lineal preparado en una vasija equipada con una entrada de nitrógeno que fluye a aproximadamente 28,3 l/h, agitador mecánico de velocidad media, un termopar y un condensador refrigerado por agua se carga con aproximadamente 381,4 g de metacrilato de alquilo C₁₂₋₁₅, aproximadamente 62,28 g de metacrilato de metilo, aproximadamente 110,9 g de aceite, aproximadamente 3,12 g de Trigonox TM 21 iniciador y 3,12 g de n-dodecil mercaptano. Los contenidos de la vasija se agitan y se mezclan para asegurar una mezcla suficiente. Aproximadamente un tercio del contenido de la vasija se transfieren a otra vasija que contiene equipado con un agitador mecánico superior, un condensador refrigerado por agua, termopar, embudo de adición y entrada de nitrógeno. El contenido de la vasija está equipado durante aproximadamente 30 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno (caudal de aproximadamente 28,3 l/h. Después, la vasija se calienta hasta aproximadamente 110 °C con un caudal de nitrógeno de aproximadamente 14,2/h. Después de que la temperatura de reacción llega a un pico exotérmico, los restantes dos tercios de la mezcla de monómeros 2/3 (desde la primera vasija) se añade a través del embudo de adición durante un periodo de aproximadamente 90 minutos, antes de enfriar la vasija a aproximadamente 110 °C hasta el final de la reacción. Las vasija se carga con aproximadamente 0,2 g de Trigonox TM 21 en aproximadamente 1,8 g de aceite y se agita durante aproximadamente una hora. Esta etapa se repite 3 veces más. Los contenidos de la vasija se agitan durante aproximadamente una hora antes de enfriar a temperatura ambiente. El polímero resultante se caracteriza por tener un peso molecular promedio en peso de 36.600 g/mol y el peso molecular promedio en número de 19.900 g/mol.

Las composiciones lubricantes del sistema lubricante se preparan de forma que contengan los polímeros de Prep1 o CE1, otros aditivos y aceite base. La composición lubricante 1 (LC1) contiene aproximadamente 6,18 % en peso de Prep1 y contiene además un total de alrededor de 0,85 % en peso de todos los demás aditivos (es decir, un agente antidesgaste que contiene cinc, un inhibidor de la corrosión de benzotriazol, un sulfonato de naftaleno, un antioxidante, un detergente de fenato, un agente antiespumante, un dispersante y aproximadamente 0,2 % en peso de un depresor del punto de escurrimiento de poli(acrilato)). Una composición lubricante de referencia (RLC1) es el mismo que LC1; excepto que se usa el polímero de la CE 1 a aproximadamente el 8,2 % en peso y el aceite de base se reduce en consecuencia.

Las composiciones lubricantes se evalúan mediante la determinación de las viscosidades cinemáticas a aproximadamente 100 °C y aproximadamente a 40 °C (empleando el método ASTM D445). El índice de viscosidad (VI) también se determina mediante el empleo del método ASTM D2270. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Prueba	LC1	RLC1
Viscosidad cinemática a 100 °C (mm ² /s)	8,2	8,0
Viscosidad cinemática a 40 °C (mm ² /s)	47,3	45,1
Índice de viscosidad	149	153

La composición lubricante también se somete a cizallamiento, determinado por la prueba de estabilidad al cizallamiento de cojinetes troncocónicos KRL. El instrumento se acciona durante aproximadamente 20 horas con aproximadamente 5.000 N de carga, a aproximadamente 140 °C y aproximadamente a 1.450 rpm. Los datos de viscosidad obtenidos de la prueba se describen en el método ASTM D445. Los resultados obtenidos son:

Prueba	LC1	RLC1
Nueva viscosidad cinemática del aceite a 100 °C (mm ² /s)	8,32	8,062
Tras la prueba de viscosidad cinemática a 100 °C (mm ² /s)	7,26	6,857
Pérdida por cizallamiento (%)	12,74	14,95

Las composiciones lubricantes se someten a evaluación mediante el método ASTM D4310. La prueba evalúa la tendencia los lubricantes de turbinas de vapor basadas en aceite mineral inhibido y los lubricantes hidráulicos antidesgaste a corroer el metal catalizador de cobre y a formar lodos durante el funcionamiento en presencia de agua, oxígeno y cobre, y metales de hierro a una temperatura elevada. La duración de la prueba es de

ES 2 589 952 T3

aproximadamente 1.000 horas a aproximadamente 95 °C. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Parámetro de la prueba D4310 medido	Límites de aprobado de la prueba	LC1	RLC1
Acumulación de lodos	100 mg (máx)	82,6	80,8
Cobre en aceite		144,7	140,4
Cobre en agua		3	15,1
Cobre en lodos		10,8	27,45
Cantidad total de cobre	200 mg (máx)	158,5	182,95
Clasificación del cobre		1B	4A
Clasificación del acero		Brillante	Empañado

5 Los datos obtenidos indican que las composiciones lubricantes de la invención proporcionan un mejor control de la viscosidad cinemática a una velocidad de tratamiento inferior a un ejemplo comparativo, mientras que se mantiene el rendimiento del lubricante apropiado para un sistema hidráulico.

REIVINDICACIONES

1. Una composición lubricante que comprende:

- 5 (a) de 0,001 a 15 % en peso de un polímero con (i) un peso molecular promedio en peso de 120.000 a 700.000, (ii) un índice de estabilidad al cizallamiento de 30 a 60 medido mediante la prueba KRL de 20 horas (prueba de cojinetes troncocónicos de Volkswagen) y arquitectura radial o en estrella, en el que el polímero se puede obtener mediante un proceso de polimerización RAFT o ATRP, en el que el polímero es un polimetacrilato, o mezclas de los mismos, y en el que el polimetacrilato deriva de una composición monomérica que comprende:
- 10 (i) de 50 % en peso a 100 % en peso de un metacrilato de alquilo, en el que el grupo alquilo del metacrilato tiene de 12 a 15 átomos de carbono;
- (ii) de 0 % en peso a 40 % en peso de un metacrilato de alquilo, en el que el grupo alquilo del metacrilato tiene de 2 a 9 átomos de carbono; y
- 15 (iii) de 0 % en peso a 10 % en peso de un monómero que contiene nitrógeno;
- (b) de 0,0001 % en peso a 5 % en peso de un agente antidesgaste, en el que el agente antidesgaste comprende un ácido sal o éster que contiene fósforo, o mezclas de los mismos;
- 20 (c) de 0,0001 % en peso a 5 % en peso de un inhibidor de la corrosión, en el que el inhibidor de la corrosión comprende al menos uno de benzotriazoles, 1,2,4-triazoles, bencimidazoles, 2-alquilditiobencimidazoles, 2-alquilditiobenzotiazoles, 2-(N,N-dialquilditiocarbamoil)benzotiazoles, 2,5-bis(alquil-ditio)-1,3,4-tiazoles, 2,5-bis(N,N-dialquilditiocarbamoil)-1,3,4-tiadiazoles, 2-alquilditio-5-mercaptotidiazoles o mezclas de los mismos; y
- 25 (d) un aceite de viscosidad lubricante.
2. La composición lubricante de la reivindicación 1, en la que el agente antidesgaste está presente a de 0,1 % en peso a 1 % en peso de la composición lubricante.
3. La composición lubricante de cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 2, que la que el inhibidor de la corrosión está presente a de 0,0005 % en peso a 0,05 % en peso de la composición lubricante.
- 30 4. La composición lubricante de cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 3, en la que la composición lubricante comprende además un componente de cadenas poliméricas lineales.
- 35 5. La composición lubricante de la reivindicación 1, en la que el polímero tiene una arquitectura de dos bloques, tres bloques o varios bloques, aleatoria, cónica.
6. La composición lubricante de la reivindicación 1, en la que el polímero se obtiene a partir de procesos de polimerización RAFT.
- 40 7. La composición lubricante de la reivindicación 1, en la que el agente antidesgaste comprende un dialquilditiofosfato metálico o dialquildifosfato metálico.
8. La composición lubricante de la reivindicación 1, en la que el inhibidor de la corrosión comprende al menos uno de un benzotriazol o un 2,5-bis(alquil-ditio)-1,3,4-tiadiazol.
- 45 9. La composición lubricante de cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 8, en la que el polímero está presente a de 0,075 a 8 % en peso de la composición lubricante.
- 50 10. La composición lubricante de la reivindicación 1, que comprende además un detergente, en el que el detergente comprende al menos uno de un fenato, un fenato sulfurizado o un sulfonato.
11. La composición lubricante de la reivindicación 10, en la que el sulfonato contiene un anillo de naftaleno.
- 55 12. La composición lubricante de la reivindicación 10, en la que el detergente está presente en de 0,001 a 1,5 % en peso, o de 0,01 a 0,75 % en peso.
13. Un método para lubricar un dispositivo mecánico que comprende un suministro para el dispositivo mecánico de una composición lubricante, en el que el dispositivo mecánico es un sistema hidráulico, y en el que la composición lubricante comprende:
- 60 (a) de 0,001 a 15 % en peso de un polímero con un peso molecular promedio en peso 50.000 a 1.000.000, en el que el polímero tiene una arquitectura radial o de estrella, en el que el polímero se puede obtener a partir de un proceso de polimerización RAFT o ATRP, en el que el polímero es un polimetacrilato, o mezclas de los mismos, y en el que el polimetacrilato deriva de una composición monomérica que comprende:
- 65

- (i) de 50 % en peso a 100 % en peso de un metacrilato de alquilo, en el que el grupo alquilo del metacrilato tiene de 12 a 15 átomos de carbono;
- (ii) de 0 % en peso a 40 % en peso de un metacrilato de alquilo, en el que el grupo alquilo del metacrilato tiene de 2 a 9 átomos de carbono; y
- 5 (iii) de 0 % en peso a 10 % en peso de un monómero que contiene nitrógeno;
- (b) de 0,0001 % en peso a 5 % en peso de un agente antidesgaste, en el que el agente antidesgaste comprende un ácido sal o éster que contiene fósforo, o mezclas de los mismos;
- (c) de 0,0001 % en peso a 5 % en peso de un inhibidor de la corrosión
- 10 en el que el inhibidor de la corrosión comprende al menos uno de benzotriazoles, 1,2,4-triazoles, bencimidazoles, 2-alquilditiobencimidazoles, 2-alquilditiobenzotiazoles, 2-(N,N-dialquilditiocarbamoil)benzotiazoles, 2,5-bis(alquil-ditio)-1,3,4-tiazoles, 2,5-bis (N,N-dialquilditiocarbamoil)-1,3,4-tiadiazoles, 2-alquilditio-5-mercaptotidiazoles o mezclas de los mismos; y
- (d) un aceite de viscosidad lubricante.