

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 590 926**

51 Int. Cl.:

**C10M 145/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.12.2011** **E 11196191 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.06.2016** **EP 2610332**

54 Título: **Polímero en estrella y composición lubricante del mismo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**24.11.2016**

73 Titular/es:

**THE LUBRIZOL CORPORATION (100.0%)**  
**29400 Lakeland Boulevard**  
**Wickliffe, Ohio 44092-2298, US**

72 Inventor/es:

**QIN, HAIHU;**  
**BAUM, MARINA y**  
**JOHNSON, JOHN R.**

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 2 590 926 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

Polímero en estrella y composición lubricante del mismo

## 5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una composición lubricante que contiene un aceite de viscosidad lubricante y un polímero en bloque con brazos en estrella, que tiene al menos tres brazos de bloque, teniendo los brazos del bloque un bloque interno y un bloque externo, teniendo el polímero un núcleo unido a los bloques internos, que a su vez está unido a uno o más bloques externos. La invención se refiere además a métodos para lubricar un dispositivo mecánico con la composición lubricante.

Antecedentes de la invención

15 Se conocen modificadores de la viscosidad incluyendo polímeros en estrella en el campo de los lubricantes para proporcionar comportamiento de índice de viscosidad, comportamiento a baja temperatura como se describe por la viscosidad Brookfield y comportamiento a temperatura más elevada como se indica por el comportamiento de la viscosidad cinemática a 40 °C y 100 ° C. Se ha observado el comportamiento de los modificadores de la viscosidad en una amplia variedad de dispositivos mecánicos incluyendo sistemas hidráulicos, sistemas de transmisión y motores de combustión interna. Los polímeros en estrella se describen detalladamente en numerosas solicitudes de patente.

Los documentos WO 04/087850 y WO 07/025837 divulgan composiciones lubricantes que contienen copolímeros en bloque preparadas a partir de procesos de polimerización RAFT (transferencia por adición-fragmentación reversible) o ATRP (polimerización atómica por transferencia de radicales).

Las solicitudes internacionales WO 06/047393, WO 06/047398, WO 07/127615 (US 60/745422), WO 07/127660 (US 60/745420), WO 07/127663 (US 60/745417), y WO 07/127661 (US 60/745425) divulgan, todas ellas, polímeros RAFT para lubricantes. Los polímeros RAFT proporcionan espesamiento a un lubricante.

La solicitud internacional WO 96/23012 divulga polímeros ramificados en forma de estrella preparados a partir de monómeros acrílicos o metacrílicos. Los polímeros tienen un centro o núcleo derivado de ésteres de poliol acrilato o metacrilato. Además, los polímeros tienen pesos moleculares y otras características físicas que los vuelven útiles para lubricar composiciones oleosas. Los polímeros ramificados en estrella divulgados se preparan mediante técnicas de polimerización aniónica.

Los polímeros en estrella del documento EP 979 834 requieren de 5 a 10 por ciento en peso de un (met)acrilato de alquilo C<sub>16-30</sub> y de 5 a 15 por ciento en peso de metacrilato de butilo. Un mejorador del índice de la viscosidad con un monómero de (met)acrilato de alquilo C<sub>16-30</sub> presente en un 5 por ciento en peso o más tiene un comportamiento de viscosidad a baja temperatura reducido debido a que el polímero tiene una textura cerosa.

La patente de EE.UU. 5.070.131 divulga composiciones de aceite para caja de cambios que tienen un índice de estabilidad a la cizalladura mejorada que consiste esencialmente en aceite para caja de cambios, un mejorador del índice de la viscosidad que comprende 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 un peso molecular promedio en número comprendido en el intervalo de 3.000 a 15.000.

Los polímeros en estrella descritos en el estado de la técnica son copolímeros en bloque predominantemente aleatorios o copolímeros en bloque ahusados.

## 50 Sumario de la invención

Los inventores de la presente invención han descubierto que una composición lubricante, cuyo método y uso se divulga en el presente documento, es capaz de proporcionar al menos un índice de viscosidad aceptable, ahorro de combustible aceptable, viscométricas a baja temperatura aceptables, solubilidad en aceite aceptable, estabilidad en almacenamiento aceptable.

Tal como se usa en el presente documento, el número de átomos de carbono promedio en número se calcula por:

$$60 \quad \bar{C}_n = \frac{\sum[(\text{mol de monómero}) \times (\text{número de átomos de carbono del monómero})]}{\sum[(\text{mol de monómero})]}$$

El número de átomos de carbono monomérico se refiere al número de átomos de carbono promedio en número de un grupo alquilo asociado a la unidad derivada de (met)acrilato de alquilo descrito en el presente documento.

- En una realización, la invención proporciona una composición lubricante que comprende un aceite de viscosidad lubricante y un polímero en bloque con brazos en estrella, en el que el polímero en bloque con brazos en estrella tiene al menos 3 brazos de bloque, teniendo los brazos del bloque un bloque interno y un bloque externo,
- 5 en el que el polímero en estrella comprende un núcleo unido a los bloques internos, que a su vez están unidos a uno o más bloques externos,
- en el que el bloque interno consiste en:
- 10 (a) de 20 % en peso a 90 % en peso de la unidad derivada de (met)acrilato alquilo C<sub>1-4</sub>,  
 (b) de 10 % en peso a 80 % de una unidad derivada de (met)acrilato de alquilo C<sub>4-18</sub> (o una unidad derivada de (met)acrilato de alquilo C<sub>5-18</sub>) diferente de (a),
- en el que el grupo de (met)acrilato de alquilo del bloque interno tiene un número de átomos de carbono promedio en número de 1,5 a 8; y
- 15 (c) de 0 % en peso a 5 % en peso de una unidad derivada de vinilo aromático de un monómero (tal como estireno, o vinil tolueno);  
 (d) de 0 % en peso a 5 % en peso de una unidad dispersante derivada de un monómero dispersante, en el que el bloque externo consiste en:
- 20 (a) de 50 a 95 % en peso de una unidad derivada de (met)acrilato de alquilo C<sub>10-16</sub>, y  
 (b) de 5 % en peso a 50 % en peso de una unidad derivada de metacrilato de alquilo C<sub>1-20</sub> diferente de (a) y en el que el bloque externo es diferente del bloque interno, y  
 (c) de 0 % en peso a 5 % en peso de una unidad dispersante, en el que la unidad dispersante se deriva de un monómero dispersante,
- 25 en el que el grupo de (met)acrilato de alquilo del bloque externo tiene un número de átomos de carbono promedio en número mayor de 7, y
- 30 (d) de 0 % en peso a 5 % en peso de una unidad derivada de vinilo aromático de un monómero (tal como estireno, o vinil tolueno); y
- en el que la diferencia en el número de átomos de carbono promedio en número entre los grupos alquilo del bloque interno y los grupos alquilo del bloque externo es al menos de 0,8 (la diferencia en el número de átomos de carbono promedio en número entre el bloque interno y el bloque externo puede ser al menos de 1,2 o al menos de 2,0 o al menos de 2,8, o un intervalo incluyendo de 0,8 a 8 o 2 a 5);
- 35 en el que el número de átomos de carbono promedio en número en los grupos alquilo del bloque interno es menor que el número de átomos de carbono promedio en número en los grupos alquilo del bloque externo, y;
- 40 en el que la relación del bloque interno al bloque externo es de 20:80 a 80:20 en peso; y;  
 en el que la unidad dispersante se deriva de un compuesto que contiene nitrógeno o de un compuesto que contiene oxígeno, o mezclas de los mismos.
- 45 El polímero en bloque con brazos en estrella comprende un núcleo unido a al menos tres bloques internos, que a su vez están unidos a uno o más bloques externos.
- El brazo o brazos en bloque del polímero en bloque con brazos en estrella de la presente invención tiene un bloque interno y un bloque externo, en el que la relación entre el bloque interno y el bloque externo puede ser suficiente para volver el polímero en bloque con brazos en estrella en soluble en aceite. El brazo o brazos en bloque del bloque de brazos en estrella tiene un bloque interno y un bloque externo en el que la relación de los bloques interno y externo es de 20:80 a 80:20, o de 30:70 a 70:30 en peso.
- 50 El polímero en bloque con brazos en estrella tiene al menos 3 brazos en bloque, o al menos 4 brazos en bloque, o al menos 6 brazos en bloque. En una realización, al menos un 25% de los brazos en estrella del polímero pueden ser brazos en bloque. En diferentes realizaciones, al menos un 40% de los brazos del polímero son brazos en bloque, o al menos un 50% de los brazos pueden ser brazos en bloque, o al menos un 75% de los brazos pueden ser brazos en bloque. En una realización, el polímero en bloque con brazos en estrella consiste en brazos en bloque.
- 55 La diferencia en el número de átomos de carbono promedio en número de los grupos alquilo de las unidades derivadas del (met)acrilato de alquilo descritas en el presente documento entre el bloque interno y el bloque externo es al menos 0,8, y puede ser al menos 1,2, o al menos 2,0, o al menos 2,8. El intervalo superior puede incluir hasta 10, o hasta 8, o hasta 6. Los intervalos específicos pueden incluir 0,8 a 8 o 2 a 5.
- 60
- 65

Normalmente, las unidades derivadas de (met)acrilato son unidades derivadas de metacrilato, o mezclas de los mismos.

5 En una realización, el polímero en estrella comprende de 0 % en peso a 2 % en peso de una unidad dispersante y de 0% en peso a 2 % en peso de una unidad de vinilo aromático.

En una realización, el polímero en estrella comprende 0% en peso de una unidad dispersante y 0 % en peso de una unidad de vinilo aromático.

10 En una realización, el polímero en estrella divulgado en el presente documento contiene 0 % en peso de una unidad dispersante.

15 En una realización, la invención proporciona una composición lubricante que comprende un aceite de viscosidad lubricante y un polímero en bloque con brazos en estrella, como se ha definido anteriormente, en el que el bloque interno consiste en:

- (a) de 20 % en peso a 90 % en peso de la unidad derivada de (met)acrilato alquilo C<sub>1-4</sub>,
- (b) de 10 % en peso a 80 % en peso de la unidad derivada de (met)acrilato alquilo C<sub>5-18</sub>, en el que el grupo de (met)acrilato de alquilo del bloque interno tiene un número de átomos de carbono promedio en número de 1,5 a 8; y
- 20 (c) 0 % en peso de una unidad derivada de vinilo aromático de un monómero;
- (d) 0 % en peso de una unidad dispersante derivada de un monómero dispersante,

en el que el bloque externo consiste en:

- 25 (a) de 50 % en peso a 95 % de una unidad derivada de (met)acrilato de alquilo C<sub>10-16</sub> (o una unidad derivada de (met)acrilato de alquilo C<sub>10-15</sub>), y
- (b) de 5 % en peso a 50 % en peso de una unidad derivada de metacrilato de alquilo C<sub>10-20</sub> diferente de (a) y en el que el bloque externo es diferente del bloque interno, y
- 30 (c) 0 % en peso de una unidad dispersante, en el que la unidad dispersante se deriva de un monómero dispersante,

en el que el grupo de (met)acrilato de alquilo del bloque externo tiene un número de átomos de carbono promedio en número mayor de 7, y

- 35 (d) 0 % en peso de una unidad derivada de vinilo aromático de un monómero; y

en el que la diferencia en el número de átomos de carbono promedio en número en los grupos alquilo del bloque interno y el número de átomos de carbono promedio en número en los grupos alquilo del bloque externo es de 0,8 a 8, o de 2 a 5;

40 en el que el número de átomos de carbono promedio en número en los grupos alquilo del bloque interno es menor que el número de átomos de carbono promedio en número en los grupos alquilo del bloque externo, y en el que la relación del bloque interno al bloque externo es de 20:80 a 80:20 en peso.

En una realización, cada unidad de (met)acrilato divulgada en el presente documento es una unidad de metacrilato.

45 En una realización, la invención proporciona un método de lubricación de un dispositivo mecánico que comprende suministrar al dispositivo mecánico una composición lubricante divulgada en el presente documento. El dispositivo mecánico puede ser un motor de combustión interna, un dispositivo hidráulico, una transmisión manual o automática, un engranaje industrial, un engranaje de automóvil (o líquido del eje), o un tractor agrícola.

50 Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona una composición lubricante, un método de lubricación como se ha divulgado anteriormente. Se describe también en el presente documento el uso del polímero en estrella para proporcionar al menos un índice de viscosidad aceptable, ahorro de combustible aceptable, viscométricas a baja temperatura aceptables, solubilidad en aceite aceptable, estabilidad en almacenamiento aceptable. En una realización, el polímero en estrella proporciona una solubilidad en aceite aceptable o una solubilidad en almacenamiento aceptable.

Polímero en estrella

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

65 Como se usa en el presente documento, el término "(met)acrilo" significa acrílo o metacrilo. El polímero en estrella puede prepararse mediante numerosos procesos de polimerización conocidos en la técnica.

El proceso de polimerización puede ser una polimerización de radicales libres tal como una polimerización aniónica, o una polimerización controlada de radicales libres tal como RAFT (transferencia por adición-fragmentación reversible), o ATRP (polimerización atómica por transferencia de radicales), o polimerización mediada por nitróxido. En una realización, el polímero en estrella puede ser obtenido/obtenible a partir de RAFT, ATRP o procesos de polimerización aniónica. En una realización, el polímero en estrella puede ser obtenido/obtenible a partir de RAFT o procesos de polimerización ATRP. En una realización, el polímero en estrella puede ser obtenido/obtenible a partir de procesos de polimerización RAFT.

Se discuten descripciones más detalladas de mecanismos de polimerización y de la química relacionada para la polimerización mediada por nitróxido (Capítulo 10, páginas 463 a 522), 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 (denominado a partir de ahora en el presente documento "Matyjaszewski et al.").

Cuando el polímero en estrella se puede derivar a partir de una polimerización RAFT, son importantes los agentes de transferencia de cadena. Una revisión más detallada de los agentes de transferencia de cadena adecuados se encuentra en los párrafos 66 a 71 del documento WO 06/047393. Los ejemplos de agentes de transferencia de cadena adecuados incluyen 1-(2-pirrolidinona)carboditioato de bencilo, (1,2-bencenodicarboximido) carboditioato de bencilo, 1-pirrolcarboditioato de 2-cianoprop-2-ilo, 1-pirrolcarboditioato de 2-cianobut-2-ilo, 1-imidazolcarboditioato de bencilo, N,N-dimetil-S-(2-cianoprop-2-il)ditiocarbamato, ditiocarbamato de N,N-dietil-S-bencilo, 1-(2-pirrolidona)carboditioato de cianometilo, ditiobenzoato de cumilo, éster butílico del ácido 2-dodecilsulfaniltiocarbonilsulfanil-2-metil-propiónico, xantato de O-fenil-S-bencilo, N,N-dietil S-(2-etoxi-carbonilprop-2-il)ditiocarbamato, 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-(2-cianoprop-2-il)xantato, xantato de O-etil-S-cianometilo, xantato de O-pentafluorofenil-S-bencilo, 3-benciltio-5,5-dimetilciclohex-2-eno-1-tiona o 3,3-di(benciltio)-prop-2-enoditioato de bencilo, S,S'-bis-(ácido  $\alpha,\alpha'$ -disustituido- $\alpha'$ -acético)-tritiocarbonato, S,S'-bis-(ácido  $\alpha,\alpha'$ -disustituido- $\alpha'$ -acético)-tritiocarbonato o S-alquil-S'-(ácido  $\alpha,\alpha'$ -disustituido- $\alpha'$ -acético)-tritiocarbonatos, ditiobenzoato de bencilo, ditiobenzoato de 1-feniletilo, ditiobenzoato de 2-fenilprop-2-ilo, ditiobenzoato de 1-acetoxietilo, hexakis-(tiobenzoiltiometil)benceno, 1,4-bis(tiobenzoil-tiometil)-benceno, 1,2,4,5-tetraquis(tiobenzoiltio-metil)-benceno, 1,4-bis(2-(tiobenzoiltio)prop-2-il)benceno, ditiobenzoato de 1-(4-met-oxifenil)etilo, ditioacetato de bencilo, ditioacetato de etoxicarbonilmetilo, ditiobenzoato de 2-(etoxicarbonil)prop-2-ilo, ditiobenzoato de 2,4,4-trimetilpent-2-ilo, ditiobenzoato de 2-(4-clorofenil)-prop-2-ilo, ditiobenzoato de 3-vinilbencilo, ditiobenzoato de 4-vinilbencilo, dietoxifosfinil-ditioformiato de S-bencilo, tritio-perbenzoato de terc-butilo, 4-cloroditio-benzoato de 2-fenilprop-2-ilo, 1-ditionaftalato de 2-fenilprop-2-ilo, ácido ditiobenzoato 4-cianopentanoico, tetratitotereftalato de dibencilo, tritiocarbonato de dibencilo, ditiobenzoato de carboximetilo o poli(óxido de etileno) con un grupo final ditiobenzoato o mezclas de los mismos. En una realización, un agente de transferencia de cadena RAFT adecuado incluye éster butílico del ácido 2-dodecilsulfaniltiocarbonilsulfanil-2-metil-propiónico, ditiobenzoato de cumilo o mezclas de los mismos.

La descripción del mecanismo polimérico 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 esquema de reacción 11.9 en la página 575 de Matyjaszewski et al.

En la polimerización ATRP, los grupos que se pueden transferir por un mecanismo radicalario incluyen halógenos (procedentes de un compuesto que contiene halógeno) o diversos ligandos. Se describe una revisión más detallada de los grupos que se pueden transferir en el documento US 6.391.996.

Los reactivos y las condiciones de polimerización adecuados para preparar el polímero en estrella de la presente invención se describen también en el documento WO 04/087850 y el documento WO 07/025837.

El polímero en estrella se puede preparar mediante un proceso de brazo primero o un proceso de núcleo primero. Por brazo primero se entiende que las unidades derivadas de (met)acrilato de alquilo se copolimerizan antes de condensar con un poliol, un monómero (met)acrílico insaturado polivalente, o mezclas de los mismos. Un proceso de núcleo primero significa que el núcleo se forma antes de copolimerizar las unidades derivadas de (met)acrilato de alquilo como se ha definido anteriormente. Tanto el proceso de brazo primero como el proceso de núcleo primero son conocidos de una persona experta en la materia. Normalmente, el polímero en estrella de la presente invención puede formarse mediante un proceso de brazo primero.

El polímero en estrella puede prepararse condensándolo con un poliol, un monómero (met)acrílico insaturado polivalente, o mezclas de los mismos. El poliol puede contener de 2 a 20, o de 3 a 15, o de 4 a 12 átomos de carbono; y el número de grupos hidroxilo presentes puede ser de 2 a 10, o de 2 a 4, o 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® comercializados por Perstorp Polyols. Los ejemplos de poliaminas incluyen polialquilenpoliaminas tales como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina y mezclas de los mismos.

Los ejemplos de monómero (met)acrílico insaturado polivalente incluyen diacrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de

etilenglicol, diacrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, diacrilato de glicerol, triacrilato de glicerol, hexaacrilato de manitol, diacrilato de 4-ciclohexanodiol, di(met)acrilato de 1,4-bencenodiol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de 1,3-propanodiol, di(met)acrilato de 1,5-pentanodiol, bis-acrilatos y bis-(met)acrilatos de polietilenglicoles de peso molecular 200-4000, diacrilato de policaprolactonadiol, diacrilato de 1,1,1-trimetilolpropano, triacrilato de 1,1,1-trimetilolpropano, diacrilato de pentaeritoursitol, triacrilato de pentaeritoursitol, tetraacrilato de pentaeritoursitol, diacrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, tri(met)acrilato de 1,1,1-trimetilolpropano, diacrilato de hexametilendiol o di(met)acrilato de hexametilendiol o una alquilen bis-(met)acrilamida.

La cantidad de agente de acoplamiento puede ser una cantidad adecuada para proporcionar el acoplamiento del polímero previamente preparado en forma de brazos sobre un núcleo que comprende el agente de acoplamiento en forma monomérica, oligomérica, o polimérica, para proporcionar un polímero en estrella. Tal como se ha descrito anteriormente, la persona experta en la técnica puede determinar las cantidades adecuadas fácilmente con experimentación mínima, incluso aunque puedan estar implicadas varias variables. Por ejemplo, si se emplea una cantidad excesiva de agentes de acoplamiento, o si una cantidad excesiva de monómero sin reaccionar procedente de la formación de los brazos poliméricos sigue estando en el sistema, se puede producir una reticulación en lugar de la formación de la estrella. Normalmente, la relación molar de los brazos del polímero al agente de acoplamiento puede ser de 50:1 a 1.5:1 (o 1:1), o de 30:1 a 2:1, o de 10:1 a 3:1, o de 7:1 a 4:1, o de 4:1 a 1:1. En otras realizaciones, la relación molar de los brazos del polímero al agente de acoplamiento puede ser de 50:1 a 0,5:1, o de 30:1 a 1:1, o de 7:1 a 2:1. La relación deseada puede ajustarse también para tener en cuenta la longitud de los brazos, los brazos más largos toleran o requieren a veces más agente de acoplamiento que los brazos más cortos. Normalmente, el material preparado es soluble en un aceite de viscosidad lubricante.

La composición global que contiene polímeros en estrella puede tener también brazos poliméricos desacoplados presentes (denominados también cadena polimérica o polímero lineal). El porcentaje de conversión de una cadena polimérica a un polímero en estrella puede ser al menos un 10%, o al menos un 20 %, o al menos un 40 %, o al menos un 55 %, por ejemplo, al menos un 70%, al menos un 75% o al menos un 80%. En una realización, la conversión de la cadena polimérica en un polímero en estrella puede ser de un 90%, 95 % o 100%. En una realización, una parte de las cadenas poliméricas no forma un polímero en estrella y sigue siendo un polímero lineal. En una realización, el polímero en estrella está en la forma de una mezcla con cadenas de polímeros lineales (denominadas también brazos poliméricos desacoplados). En diferentes realizaciones, la cantidad de composición de polímero en estrella puede ser del 10% en peso al 85 % en peso, o del 25 % en peso al 70 % en peso de la cantidad del polímero. En diferentes realizaciones, las cadenas de polímeros lineales pueden estar presentes en de 15 % en peso a un 90 % en peso, o de un 30 % en peso a un 75 % en peso de la cantidad de polímero RAFT.

El polímero en estrella puede tener 5 o más brazos, o 7 o más brazos, o 10 o más brazos, por ejemplo, de 3 a 100, o de 4 a 50, o de 6 a 30, u 8 a 14 brazos. El polímero en estrella puede tener 120 brazos o menos, u 80 brazos o menos, o 60 brazos o menos.

Las unidades derivadas de (met)acrilato de alquilo descritas por la presente invención pueden ser monómeros derivados de alcoholes saturados, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-metilpentilo, (met)acrilato de 2-propilheptilo, (met)acrilato de 2-butiloctilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de nonilo, (met)acrilato de isoocilo, (met)acrilato de isononilo, (met)acrilato de 2-terc-butilheptilo, (met)acrilato de 3-isopropilheptilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de undecilo, (met)acrilato de 5-metilundecilo, (met)acrilato de dodecilo, (met)acrilato de 2-metildodecilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de 5-metiltridecilo, (met)acrilato de tetradecilo, (met)acrilato de pentadecilo, (met)acrilato de hexadecilo, (met)acrilato de 2-metilhexadecilo, (met)acrilato de heptadecilo, (met)acrilato de 5-isopropilheptadecilo, (met)acrilato de 4-terc-butiloctadecilo, (met)acrilato de 5-etiloctadecilo, (met)acrilato de 3-isopropil-octadecilo, (met)acrilato de octadecilo, (met)acrilato de nonadecilo, (met)acrilato de eicosilo, (met)acrilatos derivados de alcoholes insaturados, tales como (met)acrilato de oleílo; y (met)acrilatos de cicloalquilo, tales como (met)acrilato de 3-vinil-2-butilciclohexilo o (met)acrilato de bornilo.

Se pueden obtener (met)acrilatos de alquilo con grupos derivados de alcoholes de cadena larga, por ejemplo, mediante reacción de ácido (met)acrílico (por esterificación directa) o (met)acrilato de metilo (por transesterificación con alcoholes grasos de cadena larga, en que se obtiene generalmente una mezcla de reacción de ésteres tales como (met)acrilato con grupos alcohol de diversas longitudes de cadena. Estos alcoholes grasos incluyen Oxo Alcohol® 7911, Oxo Alcohol® 7900 y Oxo Alcohol® 1100 de Monsanto; Alphanol® 79 de ICI; Nafol® 1620, Alfol® 610 y Alfol® 810 de Condea (actualmente Sasol); Epal® 610 y Epal® 810 de Ethyl Corporation; Linevol® 79, Linevol® 911 y Dobanol® 25 L de Shell AG; LiaI® 125 de Condea Augusta, Milan; Dehydrad® y Lorol® de Henkel KGaA (actualmente Cognis) así como Linopol® 7-11 y Acropol® 91 de Ugine Kuhlmann.

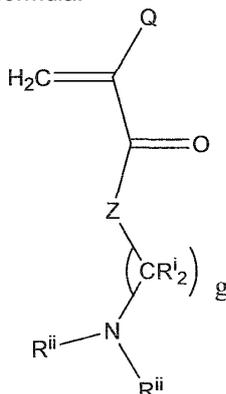
En una realización, el polímero en estrella de la invención incluye una unidad dispersante derivada de un monómero. La unidad dispersante puede derivarse de un compuesto que contiene nitrógeno o de un compuesto que contiene oxígeno, o mezclas de los mismos. La unidad dispersante puede tener un grupo carbonilo en combinación con un nitrógeno básico o un grupo hidroxilo.

El compuesto que contiene oxígeno puede incluir (met)acrilatos de hidroxialquilo tales como (met)acrilato de 3-hidroxi-propilo, (met)acrilato de 3,4-dihidroxi-butilo, (met)acrilato de 2-hidroxi-etilo, (met)acrilato de 2-hidroxi-propilo, (met)acrilato de 2,5-dimetil-1,6-hexanodiol, (met)acrilato de 1,10-difecanodiol, (met)acrilatos que contienen carbonilo tales como (met)acrilato de 2-carboxietilo, (met)acrilato de carboximetilo, (met)acrilato de oxazolidinietilo, N-(metacrililoiloxi)formamida, (met)acrilato de acetonoilo, N-metacrililoilmorfolina, N-metacrililoil-2-pirrolidinona, N-(2-metacrililoil-oxietil)-2-pirrolidinona, N-(3-metacrililoiloxipropil)-2-pirrolidinona, N-(2-metacrililoiloxipentadecil)-2-pirrolidinona, N-(3-metacrililoiloxi-heptadecil)-2-pirrolidinona; di(met)acrilatos de glicol tales como (met)acrilato de 1,4-butanodiol, (met)acrilato de 2-butoxi-etilo, (met)acrilato de 2-etoxi-etoximetilo, (met)acrilato de 2-etoxi-etilo, o mezclas de los mismos.

Otros ejemplos de compuestos que contienen oxígeno no de carbonilo capaces de incorporarse al copolímero incluyen metacrilatos de éteres alcohólicos, tales como (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de viniloxi-etoxi-etilo, (met)acrilato de metoxi-etoxi-etilo, (met)acrilato de 1-butoxi-propilo, (met)acrilato de 1-metil-(2-viniloxi)etilo, (met)acrilato de ciclo-hexiloxi-metilo, (met)acrilato de metoxi-metoxi-etilo, (met)acrilato de benciloxi-metilo, (met)acrilato de furfurilo, (met)acrilato de 2-butoxi-etilo, (met)acrilato de 2-etoxi-etoxi-metilo, (met)acrilato de 2-etoxi-etilo, (met)acrilato de aliloxi-metilo, (met)acrilato de 1-etoxi-butilo, (met)acrilato de metoxi-metilo, (met)acrilato de 1-etoxi-etilo, (met)acrilato de etoxi-metilo y (met)acrilatos etoxilados que tienen normalmente 1 a 20, o de 2 a 8, grupos etoxi, o mezclas de los mismos.

El compuesto 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 alquil(met)acrilamida terciaria o mezclas de los mismos. En una realización, el polímero RAFT no se funcionaliza adicionalmente en el núcleo de los brazos poliméricos con un monómero que contiene nitrógeno.

El compuesto que contiene nitrógeno puede ser una (met)acrilamida o un monómero de (met)acrilato que contiene nitrógeno que puede estar representado por la fórmula:



en la que Q puede ser hidrógeno o metilo y, en una realización Q es metilo; Z puede ser un grupo N-H u O (oxígeno); cada R<sup>ii</sup> puede ser de forma independiente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo (normalmente alquilo) que contiene 1 a 8, o de 1 a 4 átomos de carbono; cada R<sup>i</sup> puede ser independiente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo (normalmente alquilo) que contiene de 1 a 2 átomos de carbono, y normalmente hidrógeno; y g puede ser un número entero de 1 a 6, o de 1 a 3.

Los Ejemplos de un compuesto que contiene nitrógeno adecuado incluyen N,N-dimetilacrilamida, N-vinil carbonamidas tales como N-vinil-formamida, vinil piridina, N-vinilacetoamida, N-vinil propionamidas, N-vinil hidroxi-acetoamida, N-vinil imidazol, N-vinil pirrolidinona, N-vinil caprolactama, acrilato de dimetilaminoetilo (DMAEA), metacrilato de dimetilaminoetilo (DMAEMA), dimetilaminobutil acrilamida, metacrilato de dimetilaminopropilo (DMAPMA), dimetilaminopropil acrilamida, dimetilaminopropil metacrilamida, dimetilaminoetil acrilamida o mezclas de los mismos.

En general, el polímero en estrella de la invención puede estar presente en el lubricante a intervalos que incluyen de 0,01 % en peso a 60 % en peso, o de 0,5 % en peso a 60 % en peso de la composición lubricante.

Aceites de viscosidad lubricante

La composición lubricante comprende un aceite de viscosidad lubricante. Dichos aceites incluyen aceites naturales y sintéticos, aceites derivados de hidrocrqueo, hidrogenación, e hidroacabado, aceites sin refinar, aceites refinados, aceites o mezclas de los mismos. Se proporciona una descripción más detallada de los aceites sin refinar, refinados y de segundo refinado en la publicación internacional WO 2008/147704, párrafos [0054] a [0056]. Se describe una descripción más detallada de los aceites lubricantes naturales y sintéticos en los párrafos [0058] a [0059],

respectivamente, del documento WO 2008/147704. Se pueden producir también aceites sintéticos mediante reacciones de Fischer-Tropsch y normalmente pueden ser hidrocarburos o ceras de Fischer-Tropsch hidroisomerizados. En una realización, los aceites se pueden preparar mediante un procedimiento sintético de gas a líquido de Fischer-Tropsch, así como otros aceites de gas a líquido.

Los aceites de viscosidad lubricante se pueden definir también como se especifica en la versión de abril de 2008 del "Appendix E - API Base Oil Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oils and Diesel Engine Oils", sección 1.3 Subtítulo 1.3. "Base Stock Categories". En una realización, el aceite de viscosidad lubricante puede ser un aceite del Grupo II o el Grupo III de API. El aceite de viscosidad lubricante puede ser también un éster.

La cantidad del aceite de viscosidad lubricante presente es normalmente lo que queda tras sustraer de 100 % en peso la suma de la cantidad del compuesto de la invención y los otros aditivos de rendimiento.

La composición lubricante puede estar en la forma de un concentrado y/o un lubricante formulado completamente. Si el polímero en estrella de la presente invención está en la forma de un concentrado (que se puede combinar con aceite adicional para formar, en todo o en parte, un lubricante acabado), la relación de los componentes del polímero en estrella de la presente invención al aceite de viscosidad lubricante y/o al aceite del diluyente incluye los intervalos de 1:99 a 99:1 en peso, o de 80:20 a 10:90 en peso.

#### Otro aditivo de rendimiento

La composición de la invención incluye además opcionalmente al menos un aditivo de rendimiento diferente. Los aditivos de rendimiento diferentes incluyen desactivadores metálicos, detergentes, mejoradores del índice de viscosidad (es decir, modificadores de la viscosidad diferentes al polímero en estrella de la presente invención), agentes de presión extrema (que contienen normalmente azufre y/o fósforo), agentes antidesgaste, antioxidantes (tales como fenoles impedidos, antioxidantes amínicos (normalmente dinonil difenilamina, octil difenilamina, dioctil difenilamina), o compuestos de molibdeno), inhibidores de la corrosión, inhibidores de la espuma, demulsionantes, depresores del punto de vertido, agentes de hinchamiento de precintos, modificadores de la fricción, y mezclas de los mismos.

El fenol impedido puede incluir 2,6-di-terc-butilfenol, 4-metil-2,6-di-terc-butilfenol, 4-etil-2,6-di-terc-butilfenol, 4-propil-2,6-di-terc-butilfenol o 4-butil-2,6-di-terc-butilfenol, o 4-dodecil-2,6-di-terc-butilfenol. En una realización, el antioxidante de fenol impedido puede ser un éster y puede incluir, por ejemplo, Irganox™ L-135 de Ciba. Una descripción más detallada de la química de antioxidantes de fenol impedido que contienen ésteres adecuados se encuentra en la patente de Estados Unidos 6.559.105.

En una realización, la invención proporciona una composición lubricante que comprende además al menos uno de un dispersante, un agente antidesgaste, un dispersante modificador de la viscosidad, un modificador de la fricción, un modificador de la viscosidad, un antioxidante, un detergente sobrebásificado, un agente de presión extrema, o mezclas de los mismos. En una realización, la invención proporciona una composición lubricante que comprende además al menos uno de un dispersante de poliisobutileno de succinimida, un agente antidesgaste, un dispersante modificador de la viscosidad, un modificador de la fricción, un modificador de la viscosidad (normalmente un copolímero de olefina tal como un copolímero de etileno-propileno), un antioxidante (incluyendo antioxidantes fenólicos y amínicos), un detergente sobrebásificado (incluyendo sulfonatos y fenatos sobrebásificados), un agente de presión extrema, o mezclas de los mismos.

En una realización, la invención proporciona una composición lubricante que comprende el polímero en estrella de la presente invención, un detergente sobrebásificado, un dispersante, un agente antidesgaste (tal como un dialquilditiofosfato metálico, en particular un dialquilditiofosfato de cinc, una amina fosfato, o un fosfito), y un aceite de viscosidad lubricante. Normalmente, una composición lubricante de este tipo puede ser útil para un motor de combustión interna o una transmisión manual.

En una realización, la invención proporciona una composición lubricante que comprende el polímero en estrella de la presente invención, un agente antidesgaste, un inhibidor de la corrosión, y un aceite de viscosidad lubricante. Normalmente, una composición lubricante de este tipo puede ser útil para un dispositivo hidráulico.

En una realización, la invención proporciona una composición lubricante que comprende el polímero en estrella de la presente invención, un ácido que contiene fósforo, una sal, o éster, un agente de presión extrema, diferente de un ácido que contiene fósforo, una sal, o éster, y un aceite de viscosidad lubricante. Opcionalmente, la composición lubricante puede incluir también un modificador de la fricción, un detergente o un dispersante. Normalmente, una composición lubricante de este tipo puede ser útil para una transmisión automática, una transmisión manual, un engranaje o un eje.

En una realización, la invención proporciona una composición lubricante que comprende el polímero en estrella de la presente invención, un ácido que contiene fósforo, una sal, o éster, un dispersante, y un aceite de viscosidad lubricante. Opcionalmente, la composición lubricante puede incluir también un modificador de la fricción, un

detergente o un compuesto de fósforo inorgánico (tal como ácido fosfórico). Normalmente, una composición lubricante de este tipo puede ser útil para una transmisión automática.

El detergente sobrebasificado incluye fenatos (incluyendo alquil fenatos y fenatos que contienen azufre), sulfonatos, salixaratos, carboxilatos (tales como salicilatos), ácidos fosforosos sobrebasificados; aquilfenoles, compuestos de alquil fenol acoplados a azufre sobrebasificado, o detergentes de saligenina. En una realización, el detergente sobrebasificado comprende uno o más de salixaratos, fenatos, sulfonatos, o salicilatos. En una realización, el detergente sobrebasificado puede ser un salicilato. En una realización, el detergente sobrebasificado puede ser un sulfonato. En una realización, el detergente sobrebasificado puede ser un fenato. En una realización, el detergente sobrebasificado puede ser un salixarato.

En una realización, el detergente sobrebasificado comprende mezclas de al menos dos sustratos. Cuando se utilizan dos o más sustratos detergentes, el detergente sobrebasificado formado puede describirse como un complejo/híbrido. Normalmente, el complejo/híbrido puede prepararse por reacción en presencia de la suspensión y acidificando el agente sobrebasificante, ácido alquil sulfónico aromático, al menos un alquil fenol (tal como, alquil fenol, alquil fenol acoplado a aldehído, alquil fenol azufrado) y opcionalmente ácido alquil salicílico. Se divulga una descripción más detallada de detergentes híbridos en el documento WO 97046643.

Cuando el detergente sobrebasificado comprende al menos uno de un detergente de fenato, salixarato o salicilato, el TNB en una base exenta de aceite puede ser de 105 a 450, o de 110 a 400, o de 120 a 350. Cuando el detergente sobrebasificado comprende un sulfonato sobrebasificado, el TNB puede ser 200 o más de 500, o 350 a 450. El detergente sobrebasificado se salifica normalmente con un metal alcalino o alcalinotérreo. El metal alcalino incluye litio, potasio o sodio; y el metal alcalinotérreo incluye calcio o magnesio. En una realización, el metal alcalino es sodio. En una realización, el metal alcalinotérreo es calcio. En una realización, el metal alcalinotérreo es magnesio.

El detergente puede estar presente de 0,1 % en peso a 10 % en peso, o de 0,1 % en peso a 8 % en peso, o de 1 % en peso a 4 % en peso, o más de 4 a 8 % en peso.

El dispersante puede ser un dispersante de succinimida (por ejemplo, alquenil succinimidias de cadena larga N-sustituidas), un dispersante de Mannich, un dispersante que contiene un éster, un producto de condensación de un hidrocarbilo de cadena larga (tal como un hidrocarbilo graso o poliisobutileno), un agente acilante con una amina o amoníaco, un dispersante de alquil amino fenol, un dispersante de hidrocarbilo-amina, un dispersante de poliéter, o un dispersante de polieteramina.

El dispersante de succinimida puede derivarse de una poliamina alifática, o mezclas de los mismos. La poliamina alifática puede ser una poliamina alifática tal como una etilendipoliamina, una propilendipoliamina, una butilendipoliamina, o mezclas de los mismos. En una realización, la poliamina alifática puede ser etilendipoliamina. En una realización, la poliamina alifática se puede seleccionar entre el grupo que consiste en etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, colas de destilación de poliaminas, y mezclas de los mismos.

El dispersante puede ser una alquenil succinimida de cadena larga N sustituida. Los ejemplos de alquenil succinimida de cadena larga N-sustituida incluyen poliisobutilensuccinimida. Normalmente, el poliisobutileno a partir del cual se deriva el anhídrido poliisobutilensuccínico tiene un peso molecular promedio en número de 350 a 5000, o de 550 a 3000 o de 750 a 2500. La alquenil succinimida de cadena larga puede incluir poliisobutilensuccinimida, en la que el poliisobutileno a partir del cual se deriva tiene un peso molecular promedio en número en el intervalo de 350 a 5000, o de 500 a 3000, o de 750 a 1150. Se divulgan los dispersantes de succinimida y su preparación, por ejemplo en las patentes de Estados Unidos 3.172.892, 3.219.666, 3.316.177, 3.340.281, 3.351.552, 3.381.022, 3.433.744, 3.444.170, 3.467.668, 3.501.405, 3.542.680, 3.576.743, 3.632.511, 4.234.435, Re 26.433, y 6.165.235, 7.238.650 y Solicitud de Patente EP 0 355 895 A.

En una realización, el dispersante para un dispositivo de transmisión puede ser un dispersante tratado posteriormente. El dispersante puede tratarse posteriormente con dimercaptotiadiazol, opcionalmente en presencia de uno o más compuestos de fósforo, un ácido dicarboxílico de un compuesto aromático, y un agente borante.

En una realización, el dispersante tratado posteriormente puede formarse calentando un detergente de alquenil succinimida o succinimida con un éster de fósforo y agua para hidrolizar parcialmente el éster. El dispersante de este tipo tratado posteriormente se divulga por ejemplo en la patente de Estados Unidos 5.164.103.

En una realización, el dispersante tratado posteriormente puede producirse preparando una mezcla de un dispersante y un dimercaptotiadiazol y calentando la mezcla por encima de aproximadamente 100°C. El dispersante de este tipo tratado posteriormente se divulga por ejemplo en la patente de Estados Unidos 4.136.043.

En una realización, el dispersante puede tratarse posteriormente para formar un producto preparado que comprende calentar conjuntamente: (i) un dispersante (normalmente una succinimida), (ii) 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol o un 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol sustituido con hidrocarbilo, u oligómeros del mismo, (iii) un agente borante (similar a

los descritos anteriormente); y (iv) opcionalmente un ácido dicarboxílico de un compuesto aromático seleccionado entre el grupo que consiste en 1,3 diácidos y 1,4 diácidos (normalmente ácido tereftálico), o (v) opcionalmente un compuesto de ácido fosfórico (incluyendo tanto ácido fosfórico como ácido fosforoso), siendo dicho calentamiento suficiente para proporcionar un producto de (i), (ii), (iii) y opcionalmente (iv) u opcionalmente (v), que es soluble en un aceite de viscosidad lubricante. El dispersante de este tipo tratado posteriormente se divulga, por ejemplo en la solicitud internacional WO 2006/654726 A.

Los Ejemplos de un dimercaptodiazol adecuado incluyen 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol o un 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol sustituido con hidrocarbilo. En algunas realizaciones, el número de átomos de carbono en el grupo sustituyente de hidrocarbilo incluye de 1 a 30, de 2 a 25, de 4 a 20, o de 6 a 16. Los Ejemplos de 2,5-bis(alquil-ditio)-1,3,4-tiadiazoles 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, 2,5-bis(terc-tridecilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(terc-tetradecilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(terc-pentadecilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(terc-hexadecilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(terc-heptadecilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(terc-octadecilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(terc-nonadecilditio)-1,3,4-tiadiazol o 2,5-bis(terc-eicosilditio)-1,3,4-tiadiazol, u oligómeros de los mismos.

El dispersante puede estar presente de 0,01 % en peso a 20 % en peso, o de 0,1 % en peso a 15 % en peso, o de 0,1 % en peso a 10 % en peso, o de 1 % en peso a 6 % en peso de la composición lubricante.

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 metal monovalente de un compuesto de fósforo; (iv) una sal de metal monovalente de un compuesto de fósforo, tal como un dialquilditiofosfato metálico o un dialquifosfato metálico; o (v) las mezclas de (i), (ii), (iii) o (iv).

Los ejemplos de un dialquifosfato de cinc adecuado (denominado 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-etilhexil) ditiofosfato de cinc, 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.

La sal de amina de un ácido o éster fosfórico 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 carboxílicos que contienen fósforo, éteres, y amidas; y mezclas de los mismos.

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

Las aminas que pueden ser adecuadas para su uso como la sal de amina incluyen aminas primarias, aminas secundarias, aminas terciarias, y mezclas de los mismos. Las aminas incluyen las que tienen al menos un grupo hidrocarbilo, o bien, en determinadas 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.

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

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.

La amina puede ser también una amina primaria alifática terciaria. El grupo alifático en este caso puede ser un grupo alquilo que contiene 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.

En una realización, la sal de amina de un ácido o éster fosfórico incluye una amina con grupos primarios de alquilos terciarios C11 a C14 o mezclas de los mismos. En una realización, la sal de amina de un compuesto de fósforo incluye una amina con aminas primarias de alquilos terciarios C14 a C18 o mezclas de los mismos. En una realización, la sal de amina de un compuesto de fósforo incluye una amina con aminas primarias de alquilos terciarios C18 a C22 o mezclas de los mismos.

Pueden utilizarse también mezclas de aminas en la invención. En una realización, una mezcla útil de aminas es "Primene® 81R" y "Primene® JMT." Primene® 81R y Primene® JMT (producidos y comercializados ambos por Rohm & Haas) son mezclas de aminas primarias de alquilos terciarios C11 a C14 y de aminas primarias de alquilos terciarios C18 a C22 respectivamente.

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

En una realización, se puede hacer reaccionar un ácido ditioposfórico o ácido fosfórico con un epóxido o un glicol. Este producto de reacción se hace reaccionar adicionalmente con un ácido fosfórico, anhídrido, o éster inferior (donde "inferior" significa de aproximadamente 1 a aproximadamente 8, o de aproximadamente 1 a aproximadamente 6, o de aproximadamente 1 a aproximadamente 4, o de 1 a aproximadamente 2 átomos de carbono en la porción derivada de alcohol del éster). 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 1 a aproximadamente 12, o de aproximadamente 2 a aproximadamente 6, o de aproximadamente 2 a aproximadamente 3 átomos de carbono. Los ácidos ditioposfóricos, glicoles, epóxidos, reactivos de fósforo inorgánico y los métodos de hacer reaccionar los mismos se describen en las patentes de Estados Unidos números 3.197.405 y 3.544.465. Los ácidos resultantes pueden a continuación salificarse con aminas. Un ejemplo de derivado de ácido ditioposfórico adecuado se prepara añadiendo pentóxido de fósforo (aproximadamente 64 gramos) a aproximadamente 58 °C durante un periodo de aproximadamente 45 minutos a aproximadamente 514 gramos de O,O-di(4-metil-2-pentil)fosforoditioato de hidroxipropilo (preparado haciendo reaccionar ácido di(4-metil-2-pentil)-fosforoditioico con aproximadamente 1,3 moles de óxido de propileno a aproximadamente 25 °C). La mezcla se calentó a aproximadamente 75 °C durante 2,5 horas, se mezcló con tierra de diatomeas y se filtró a aproximadamente 70 °C. El filtrado contiene aproximadamente 11,8 % en peso de fósforo, aproximadamente 15,2 % en peso de azufre, y un número de ácido de 87 (azul de bromofenol).

En una realización, el ácido, sal o éster que contiene fósforo, comprende un compuesto de fósforo no iónico. Normalmente, el compuesto de fósforo no iónico puede tener un estado de oxidación de +3 o +5. Las diferentes realizaciones comprenden ésteres de fosfitos, ésteres de fosfato, o mezclas de los mismos. Una descripción más detallada del compuesto de fósforo no iónico incluye de la columna 9, línea 48 a columna 11, línea 8 del documento US 6.103.673.

El ácido, sal o éster que contiene fósforo, puede estar presente en la composición lubricante de aproximadamente 0,01 % en peso a aproximadamente 20 % en peso, o de aproximadamente 0,05 % en peso a aproximadamente 10 % en peso, o de aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 5 % en peso de la composición lubricante.

Cuando el agente de presión extrema es diferente de un ácido, sal o éster que contiene fósforo, el agente de presión extrema puede incluir un compuesto que contiene boro, un compuesto que contiene azufre, o mezclas de los mismos. El agente de presión extrema puede estar presente en la composición lubricante de aproximadamente 0,01 % en peso a aproximadamente 20 % en peso, o de aproximadamente 0,05 % en peso a aproximadamente 10 % en peso, o de aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 8 % en peso de la composición lubricante.

En una realización, el agente de presión extrema es un compuesto que contiene azufre. En una realización, el compuesto que contiene azufre es una olefina azufrada, un polisulfuro, o mezclas de los mismos. Los ejemplos de la olefina azufrada incluyen una olefina derivada de propileno, isobutileno, penteno, un sulfuro orgánico y/o un polisulfuro que incluye bencildisulfuro; disulfuro de bis-(clorobencilo); tetrasulfuro de dibutilo; polisulfuro de butilo diterciario; y éster metílico azufrado del ácido oleico, un alquilfenol azufrado, un dipenteno azufrado, un terpeno azufrado, un aducto Diels-Alder azufrado, alquil sulfenil N'N-dialquil ditiocarbamatos; o mezclas de los mismos. En una realización, la olefina azufrada incluye una olefina derivada de propileno, isobutileno, penteno o mezclas de los mismos.

En una realización, el agente de presión extrema comprende un compuesto que contiene boro. El compuesto que contiene boro incluye un éster de borato, un alcohol de borato, un dispersante boratado o mezclas de los mismos. En una realización, el compuesto que contiene boro es un éster de borato o un alcohol de borato. Los compuestos de ésteres de borato o alcoholes de borato son sustancialmente los mismos excepto que el alcohol de borato tiene al menos un grupo hidroxilo que no está esterificado. Por tanto, como se usa en el presente documento, el término "éster de borato" se usa para referirse tanto a éster de borato como a alcohol de borato.

El éster de borato puede prepararse mediante la reacción de un compuesto de boro y al menos un compuesto seleccionado entre compuestos de epoxi, compuestos de halohidrina, compuestos de epihalohidrina, alcoholes y las mezclas de los mismos. Los alcoholes incluyen alcoholes dihidricos, alcoholes trihidricos o alcoholes superiores, con la condición para una realización que los grupos hidroxilo no sean átomos de carbono adyacentes, es decir, vecinos.

5 A partir de ahora en el presente documento "compuestos de epoxi" se usa cuando se refiere a "al menos un compuesto seleccionado entre compuestos de epoxi, compuestos de halohidrina, compuestos de epihalohidrina y mezclas de los mismos".

10 Los compuestos de boro adecuados para preparar el éster de borato incluyen las diversas formas seleccionadas entre el grupo que consiste en ácido bórico (incluyendo ácido metabórico, HBO<sub>2</sub>, ácido ortobórico, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, y ácido tetrabórico, H<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>), óxido bórico, trióxido de boro y boratos de alquilo. El éster de borato puede prepararse también a partir de haluros de boro.

15 En otra realización, el compuesto que contiene boro es un dispersante boratado, derivado normalmente de una alquenil succinimida de cadena larga N-sustituída. En una realización, el dispersante boratado comprende una poliisobutileno succinimida. La poliisobutileno succinimida puede ser la misma que se ha descrito anteriormente, excepto que se ha borado, normalmente con ácido bórico.

20 Los ejemplos de un inhibidor de la corrosión comprenden al menos uno de benzotriazoles, 1,2,4-triazoles, bencimidazoles, 2-alquilditiobencimidazoles, 2-alquilditiobenzotiazoles, 2-(N,N-dialquilditiocarbamoil)benzotiazoles, 2,5-bis(alquiditio)-1,3,4-tiadiazoles, 2,5-bis(N,N-dialquilditiocarbamoil)-1,3,4-tiadiazoles, 2-alquiditio-5-mercaptotiadiazoles o mezclas de los mismos. En una realización, el inhibidor de la corrosión es benzotriazol. En una realización, el inhibidor de la corrosión es un 2,5-bis(alquiditio)-1,3,4-tiadiazol. El inhibidor de la corrosión puede utilizarse solo o en combinación con los otros inhibidores de la corrosión.

25 El inhibidor de la corrosión puede ser un producto de condensación del ácido dodecenil succínico o un anhídrido y un ácido graso tal como ácido oleico con una poliamina. En una realización, los inhibidores de la corrosión incluyen el inhibidor de la corrosión Synalox®. El inhibidor de la corrosión Synalox® es normalmente un homopolímero o copolímero de óxido de propileno. El inhibidor de la corrosión Synalox® se describe con más detalle en un folleto de producto con N.º Formulario 118-01453-0702 AMS, publicado por The Dow Chemical Company. El folleto de producto se titula "SYNALOX Lubricants, High-Performance Polyglycols for Demanding Applications."

30 En una realización, la composición lubricante incluye además un modificador de la fricción, o mezclas de los mismos.

35 El modificador de la fricción puede ser un modificador de la fricción que contiene amina incluyendo aquellos derivables de una amina primaria, secundaria o terciaria. Normalmente, la amina está sustituida con hidrocarbilo o hidroxihidrocarbilo.

40 El modificador de la fricción que contiene amina puede ser una amina primaria sustituida con hidrocarbilo, una amina sustituida con hidroxihidrocarbilo, o las mezclas de las mismas (o, en cada caso, amina sustituida con alquilo o hidroxialquilo). En una realización, el modificador de la fricción que contiene amina es una amina sustituida con hidroxihidrocarbilo, normalmente una amina terciaria.

45 Cuando el modificador de la fricción que contiene amina es la amina sustituida con hidroxihidrocarbilo y es una amina terciaria, la amina contiene normalmente dos grupos hidroxihidrocarbilo y un grupo hidrocarbilo unido directamente al nitrógeno de la amina. El grupo hidrocarbilo puede contener de 1 a 30, o de 4 a 26, o de 12 a 20 átomos de carbono. En una realización, el grupo hidrocarbilo contiene de 16 a 18 átomos de carbono.

50 En una realización, el modificador de la fricción puede ser una amina sustituida con hidroxihidrocarbilo (por ejemplo, sustituida con hidroxialquilo). La amina sustituida con hidroxihidrocarbilo puede derivarse de un grupo alcoxi que contiene de 1 a 10, de 1 a 6 o de 2 a 4 átomos de carbono. Los ejemplos de amina alcoxilada adecuada (como se denominan a menudo dichos materiales) incluyen aminas etoxiladas. Las aminas etoxiladas se pueden derivar de 1,79 % de Ethomeen® T-12 y 0,90 % de Tomah PA-1 como se describe en el Ejemplo E de la patente de Estados Unidos 5.703.023, columna 28, líneas 30 a 46. Otros compuestos de amina alcoxilados incluyen aminas grasas alcoxiladas comerciales conocidas por la marca "ETHOMEEN" y disponibles de Akzo Nobel. Los ejemplos representativos de estos materiales ETHOMEEN™ son ETHOMEEN™ C/12 (bis[2-hidroxietyl]-coco-amina); ETHOMEEN™ C/20 (polioxietileno[10]cocoamina); ETHOMEEN™ S/12 (bis[2-hidroxietyl]sojamina); ETHOMEEN™ T/12 (bis[2-hidroxietyl]-sebo-amina); ETHOMEEN™ T/15 (polioxietilen-[5]seboamina); ETHOMEEN™ D/12 (bis[2-hidroxietyl]oleil-amina); ETHOMEEN™ 18/12 (bis[2-hidroxiethyl]octadecilamina); y ETHOMEEN™ 18/25 (polioxietilen[15]octadecilamina). Se describen también las aminas grasas y las aminas grasas etoxiladas en la patente de Estados Unidos 4.741.848.

Cuando la amina sustituida con hidrocarbilo es una amina primaria, el grupo hidrocarbilo puede contener de 1 a 30, o de 4 a 26, o de 12 a 20 átomos de carbono. En una realización, el grupo hidrocarbilo contiene 14 a 18 átomos de carbono.

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

El modificador de la fricción puede estar presente de 0,01 % en peso a 5 % en peso, de 0,02 % en peso a 2 % en peso, o de 0,05 % en peso a 1 % en peso de la composición lubricante.

15 Una descripción más detallada de otros aditivos de rendimiento relacionados anteriormente puede encontrarse en la publicación internacional WO 2007/127615 A (describe los aditivos de la transmisión, particularmente para transmisiones automáticas o manuales), en la publicación internacional WO 2007/127660 A (describe aditivos de transmisión, particularmente para aceites para engranajes o aceites de ejes), en la publicación internacional WO 2007/127663 A (describe aditivos para líquidos hidráulicos), y en la publicación internacional WO 2007/127661 A (describe aditivos, para lubricantes de combustión interna).  
20

#### Aplicación industrial

25 El polímero en estrella de la invención puede ser útil para un lubricante adecuado para lubricar una variedad de dispositivos mecánicos. El dispositivo mecánico incluye al menos uno de un motor de combustión interna (para la lubricación del cárter), un sistema hidráulico, o un sistema de transmisión.

30 En una realización, el motor de combustión interna puede ser un motor alimentado por diésel (normalmente un motor alimentado por diésel de alto rendimiento), un motor alimentado por gasolina, un motor alimentado por gas natural o un motor alimentado por gasolina/alcohol. En una realización, el motor de combustión interna puede ser un motor alimentado por diésel y en otra realización, un motor alimentado por gasolina. En una realización, el motor de combustión interna puede ser un motor alimentado por diésel de alto rendimiento.

35 El motor de combustión interna puede tener o no un Sistema de Recirculación de los gases de Escape (EGR). El motor de combustión interna puede estar equipado con un sistema de control de emisiones o un turbocargador. Los ejemplos de sistema de control de emisiones incluyen filtros de partículas de diésel (DPF), o sistemas que emplean reducción catalítica selectiva (SCR).

40 El motor de combustión interna puede ser de 2 tiempos o de 4 tiempos. Los motores de combustión interna adecuados incluyen motores diésel marinos, motores a pistón para aviación, motores diésel de baja carga, y motores de automóviles y camiones.

45 Normalmente, el sistema de transmisión utiliza un lubricante de transmisión seleccionado entre un aceite de eje, un aceite de engranajes, un aceite de caja de cambios, un líquido de transmisión para impulsar la tracción, un líquido de transmisión automática o un líquido de transmisión manual.

50 El aceite para caja de cambios o el aceite del eje se pueden usar en ejes planetarios de reducción de cubo, cajas de cambio de dirección mecánica y de transferencia en vehículos industriales, cajas de cambio sincronizadas, engranajes de toma de fuerza, ejes de deslizamiento limitado, y cajas de engranajes planetarios de reducción de cubo.

55 La transmisión automática incluye transmisiones continuamente variables (CVT), transmisiones infinitamente variables (IVT), transmisiones toroidales, embrague del convertidor de torsión de deslizamiento continuo (CSTCC), transmisiones automáticas escalonadas o transmisiones de doble embrague (DCT).

Normalmente, el sistema hidráulico utiliza un líquido hidráulico (que puede ser un fluido de bomba de pistones o un fluido de la bomba de paletas), y un motor de combustión interna utiliza un lubricante de motores.

60 El polímero en estrella de la presente invención puede estar presente en un lubricante para cajas de cambio o líquido del eje de 2 a 60 % en peso, o de 5 a 50 % en peso, o de 10 a 40% en peso del lubricante. El peso molecular promedio en peso del polímero en estrella para el lubricante de caja de cambios o lubricante del eje puede estar en el intervalo de 8.000 a 150.000, o de 10.000 a 100.000 o de 15.000 a 75.000, o de 25.000 a 70.000.

65 El polímero en estrella de la presente invención puede estar presente en un lubricante para un fluido de transmisión automática de 0,5 % en peso al 12 % en peso, o de 1 % en peso a 10 % en peso, o de 2 % en peso a 8 % en peso

del lubricante. El peso molecular promedio en peso del polímero en estrella en un lubricante de transmisión automática puede estar en el intervalo de 125.000 a 400.000, o de 175.000 a 375.000 o de 225.000 a 325.000.

5 El polímero en estrella de la presente invención puede estar presente en un fluido hidráulico a 0,01 % en peso al 12 % en peso, o de 0,05 % en peso a 10 % en peso, o de 0,075 % en peso a 8 % en peso del lubricante. El peso molecular promedio en peso del polímero en estrella de la invención para el fluido hidráulico 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.

10 El polímero en estrella de la presente invención puede estar presente en un lubricante para un motor de combustión interna 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 del lubricante. El peso molecular promedio en peso del polímero en estrella de la invención en un motor de combustión interna puede ser de 100.000 a 1.000.000, o de 200.000 a 1.000.000, o de 300.000 a 1.000.000, o de 350.000 a 1.000.000, o de 400.000 a 800.000.

15 Los compuestos de fósforo son a menudo el agente antidesgaste primario en un lubricante, normalmente un dialquilditiofosfato de cinc (ZDDP) en un aceite de motor y en fluidos hidráulicos, un éster sin cenizas del tipo dibutil fosfito en fluidos de transmisión automática y una sal de amina de un ácido alquilfosfórico en aceites de cajas de cambio. En aceites para motores, la cantidad de fósforo (suministrada normalmente como ZDDP) puede ser menor de 0,08 % en peso P del lubricante acabado, o de 0,02-0,06 % en peso P. En fluidos hidráulicos, fluidos de trans misiones automáticas y aceites para cajas de cambios, el nivel del fósforo puede ser incluso menor, tal como 20 0,05 o menor, o 0,01-0,04 o 0,01-0,03 % en peso P.

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

25 **Ejemplos**

Ejemplo Preparativo 1 (EJ1) es un polímero en bloque con brazo en estrella de metacrilato de alquilo C12-15 (LMACR) y metacrilato de metilo (MMACR). Un bloque del brazo contiene un 90 % en peso de LMACR y un 10 % de MMACR, y un segundo bloque contiene un 70% de LMACR y 30% de MMACR. El peso de los monómeros para los dos bloques es aproximadamente igual. El polímero se prepara introduciendo los reactivos en un matraz de 500 ml equipado con una entrada de nitrógeno, agitador, termopar y un condensador. Los reactivos incluyen 81 g de LMACR, 9 g de MMACR, 1,22 g del iniciador Trigonox®21, 7,09 g de un agente de transferencia de cadena (éster butílico del ácido 2-dodecilsulfaniltiocarbonilsulfanil-2-metil-propionico), y 86,44 g de un API del Grupo III con aceite diluyente de parafina 80 N. El matraz se agitó y se purgó con nitrógeno a 0,014 m<sup>3</sup>/hora (0,5 SCFH). El matraz se calentó a 75 °C y se mantuvo a 75 °C durante 2 horas. Se añadió a continuación una mezcla de 27 g de MMACR y 63 g de LMACR y la reacción se mantuvo a 75 °C durante 2 horas. Se aumentó la temperatura hasta 90 °C, y cuando la temperatura alcanza 85 °C, se añaden 13,18 g de dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA). El matraz se mantiene durante 3 horas a 90 °C. El producto es un líquido viscoso.

40 El resto de ejemplos preparativos (EJ2, EJ3, EJ4, EJ5 y EJ6) son estrellas con bloque de brazos fabricados de una manera similar a la del EJ1. Se realizan algunos ajustes de los reactivos para producir ejemplos con relaciones monoméricas y pesos moleculares diferentes.

45 La Tabla 1 resume la composición y las arquitecturas de los EJ1 a EJ6.

Tabla 1: Lista de preparación de muestras.

Ejemplo	Composición monomérica (% en peso)				Relación en peso del bloque externo al bloque interno	Composición polimérica (% en peso)	C <sub>n</sub> <sup>0</sup> - C <sub>n</sub> <sup>1</sup>
	Bloque Externo (% en peso)	C <sub>n</sub> <sup>0</sup>	Bloque Interno (% en peso)	C <sub>n</sub> <sup>1</sup>			
EJ1	90 % de LMACR + 10% MMACR	10,37	70 % de LMACR + 30 % de MMACR	6,64	50:50	80 % de LMACR+ 20 % MMACR	3,73
EJ2	86,1% de LMACR + 2,0% EHMA +11,8 % MMACR	9,85	76,7% de LMACR + 23,3 % de MMACR	7,69	27,6:72,4	79,3% de LMACR+ 0,6% EHMA + 20,1 % MMACR	2,16
EJ3	90% de LMACR+ 10% MMACR	10,37	63,3% de LMACR + 36,7% de MMACR	5,68	25:75	70% de LMACR + 30% MMACR	4,69

Ejemplo	Composición monomérica (% en peso)						
	MMACR		37,7 % de MMACR			MMACR	
EJ4	80 % de LMACR + 20%	8,27	66,7% de LMACR +	6,18	25:75	70% de LMACR + 30%	2,08
	MMACR		33,3 % de MMACR			MMACR	
EJ5	80% de LMACR + 20%	11,87	73,3% de LMACR +	7,14	25:75	75% de LMACR+ 5%	4,73
	EHMA		26,7% de MMACR			EHMA + 20%	
						MMACR	
EJ6	80% de LMACR + 10%	9,87	70 % de LMACR +		50:50	75% de LMACR+ 5%	3,22
	EHMA +		30% de MMACR	6,64		EHMA + 20%	
	10% de MMACR					MMACR	
Nota a pie de página: EHMA = (met)acrilato de 2-etilhexilo $C_n^o$ : número de átomos de carbono promedio en número en el grupo alquilo del bloque externo $C_n^1$ : número de átomos de carbono promedio en número en el grupo alquilo del bloque interno							

5 El Ejemplo Comparativo 1 (EC1) es un polímero en estrella aleatorio similar al del Ejemplo 38 del documento WO2006047393. El polímero se prepara introduciendo los agentes en un matraz de 250 ml provisto de una entrada de nitrógeno, agitador, termopar y un condensador refrigerado con agua. Los reactivos incluyen 80 g de LMACR, 20 g de MMACR, 0,69 g del iniciador Trigonox®21, 4,02 g de un agente de transferencia de cadena (éster butílico del ácido 2-dodecilsulfaniltiocarbonilsulfanil-2-metil-propionico), y 74,7 g de un API del Grupo III con aceite diluyente de parafina 80 N. El matraz se agitó y se purgó con nitrógeno a 0,028 m<sup>3</sup>/hora (1 SCFH) durante 30 minutos. El caudal de nitrógeno se redujo a 0,014 m<sup>3</sup>/hora (0,5 SCFH) y el matraz se calentó a 75 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 4 horas. Se añadieron 7,43 g de dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA). A continuación se aumentó la temperatura hasta 90 °C. La reacción se mantuvo a esta temperatura durante 3 horas. El producto es un líquido viscoso.

15 Otros ejemplos comparativos (EC2, EC3, EC4 y EC5) son estrellas de brazos aleatorios fabricadas de una forma similar al EC1, pero con diferentes composiciones monoméricas y peso molecular. La tabla 2 resume las composiciones de los EC1 a EC5.

Tabla 2. Composición de estrellas de brazos aleatorios EC1 a EC5

Ejemplo	Composición monomérica (% en peso)
EC1	80 % de LMACR + 20 % de MMACR
EC2	79,5 % de LMACR+ 0,5 % de EHMA + 20 % de MMACR
EC3	70% de LMACR + 30% de MMACR
EC4	80 % de LMACR + 10 % de EHMA + 10 % de MMACR
EC5	79,6% de LMACR + 0,5% de EHMA + 19,9% de MMACR

20 El Ejemplo Comparativo 6 (EC6) es un polímero en bloque en estrella similar al del ejemplo 42 del documento WO2006047393. 80 g de LMACR, 0,69 g del iniciador Trigonox®21, 4,02 g de un agente de transferencia de cadena (éster butílico del ácido 2-dodecilsulfaniltiocarbonilsulfanil-2-metil-propionico), y 74,7 g de un API del Grupo III con aceite diluyente de parafina 80 N se añadieron a un matraz de fondo redondo provisto de una entrada de nitrógeno, agitador, termopar y un condensador refrigerado con agua. El matraz se agitó y se purgó con nitrógeno a 0,014 m<sup>3</sup>/hora (0,5 SCFH). El matraz se calentó a 75 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas tras lo cual se añadieron 20 g de metacrilato de metilo (MMACR). La reacción se mantuvo durante 2 horas a 75 °C. La reacción se calentó a 90° C y se añadieron 7,43 g de dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA). La reacción se mantuvo a esta temperatura durante 3 horas. El producto es un líquido viscoso.

30 El Ejemplo Comparativo 7 (EC7) es un polímero en bloque en estrella similar al del ejemplo 43 del documento WO 200604739. Se realizan algunos ajustes de los reactivos para producir un ejemplo con relaciones monoméricas y pesos moleculares diferentes. La Tabla 3 resume las composiciones y las arquitecturas de los EC6 y EC7.

Tabla 3: Composición de las muestras comparativas EC6 y EC7.

Ejemplo	Composición Monomérica		Relación en %peso del bloque externo al bloque interno	Composición polimérica
	Bloque externo (% en peso)	Bloque interno (% en peso)		
EC6	100% LMACR	100 % MMACR	80:20	80% de LMACR + 20% de MMACR
EC7	100% LMACR	100 % MMACR	70:30	70 % de LMACR+ 30 % de MMACR

Estabilidad en almacenamiento

5 El lubricante del ejemplo LC1 es un fluido ATF que comprende EJ1. El fluido ATF contiene también un 2,5 % en peso (incluyendo un 43 % en peso de aceite diluyente) de una poliisobutileno succinimida en la que el grupo de poliisobutileno se deriva de un poliisobutileno con un peso molecular promedio en número de 950, 0,5 % en peso (incluyendo 42 % de un aceite diluyente) poliisobutenilsuccinimida que se ha tratado posteriormente con disulfuro de carbono, 0,2 % en peso de dibutil fenol, 0,42 % en peso de una difenil amina nonilada, 0,02 % en peso de Ethomeen® T-12, 0,04 % en peso de un modificador de la fricción de alquénil imidazolina. Los ejemplos del lubricante comparativo CLC1 son similares a LC1 excepto en que se usa EC1 en lugar del EJ1. Los fluidos ATF comprenden además un aceite base y un envase de aditivo. La viscosidad cinemática (KV, unidades cSt) y la Viscosidad Brookfield (BV, unidades cP) se determinan empleando los métodos de la norma ASTM D445 a 100 °C y 40 °C y D2983 a -40 °C, respectivamente. El índice de viscosidad (VI) se determina también empleando el Método de la norma ASTM D2270. La composición lubricante se somete también a cizalladura según el método de la norma ASTM D5621. Se calcularon las pérdidas de viscosidad (100 °C) después de la cizalladura sónica para indicar la estabilidad a la cizalladura del polímero. Los datos obtenidos son:

	Polímero	D445 (a 100 °C)	D445 (a 40 °C)	VI	D2983 (a -40 °C)	Pérdida de viscosidad (después de D5621)
LC1	EJ1	6,48	26,4	215	7080	-12,4%
CLC1	EC1	6,42	26,0	217	6350	-10,4%

20 Los datos obtenidos indican que estas propiedades de LC1 y CLC1 son aproximadamente comparables.

El Ejemplo EJ7 es una mezcla concentrada de EJ1 y el envase de aditivo ATF utilizado en el fluido ATF mencionado anteriormente. La relación del EJ1 y del envase de aditivo ATF se determina mediante LC1 de tal manera que después de mezclar EJ7 con el aceite base se obtendrá el mismo carácter viscométrico de LC1. El Ejemplo comparativo EC8 se prepara de forma similar de acuerdo con CLC1. Se evaluó la estabilidad en almacenamiento observando la transparencia del EJ7 y de EC8 a temperatura ambiente con una muestra de acero en los concentrados. Los resultados obtenidos indican que el ejemplo inventivo EJ7 sigue estando transparente después de 4 semanas. Por el contrario, el EC8 que contiene el polímero aleatorio con brazos en estrella muestra separación en fases. Esto indica que el ejemplo comparativo es menos estable que la presente invención.

30 Compatibilidad del envase de aditivo

Un 10 % en peso de los polímeros en estrella EJ2 y EC2 se mezclaron con un aceite base de 6 (mm<sup>2</sup>/s (o cSt) polialfaolefinas (PAO-6) a 80 °C hasta homogeneidad. Ambas mezclas se almacenaron a temperatura ambiente durante siete días. La polialfaolefina que contiene el polímero en estrella de la invención (EJ2) es transparente al final del ensayo. Por el contrario, la polialfaolefina que contiene el polímero en bloque en estrella (EC2) muestra gelificación. Esto indica que el polímero en estrella de la presente invención es más soluble en un aceite de viscosidad lubricante en comparación con un polímero en bloque aleatorio en estrella comparativo.

40 Viscométricas

Los ejemplos de lubricante LC2 y Lc3 son similares a los fluidos ATF como LC1, pero comprenden EJ3 y EJ4, respectivamente. Los ejemplos del lubricante comparativo CLC2, CLC3 y CLC4 son también similares a los fluidos ATF pero comprenden EC2, EC6 y EC7, respectivamente. La viscosidad cinemática (KV, unidades mm<sup>2</sup>/s o cSt) y la viscosidad Brookfield (BV, unidades cP) se determinan empleando los métodos de la norma ASTM D445 a 100 °C y 40 °C y D2983 a -40 °C, respectivamente. El índice de viscosidad (VI) se determina también empleando el Método de la norma ASTM D2270. La composición lubricante se somete también a cizalladura según el método de la norma ASTM D5621. Se calcularon las pérdidas de viscosidad (100 °C) después de la cizalladura sónica para indicar la estabilidad a la cizalladura del polímero. Los datos obtenidos son:

50

	Polímero	Tasa de tratamiento (% en peso)	D445 (a 100 °C)	D445 (a 40 °C)	V.I.	D2983 (a -40 °C)	Pérdida de viscosidad (después de D5621)
	LC2	EJ3	8,39	6,62	223	7280	-6,3%
	LC3	EJ4	8,39	6,81	229	7650	-5,1%
	CLC2	EC3	7,17	6,6	225	38000	-9,3%
	CLC3	EC6	8,19	6,52	208	880000	-10,2%
	CLC4	EC7	8,8	6,73	213	> 1 M	-7,3%

Los resultados indican que los fluidos ATF (LC2 y LC3) que contienen los ejemplos innovadores EJ3 y EJ4 tienen menor viscosidad a -40 °C que los de los fluidos ATF (CLC2, y CLC4) que contienen las muestras comparativas (EC3, y CE7). LC2 y LC3 muestran también mayor VI y menor viscosidad a -40 °C que los ejemplos comparativos (CLC3 y CLC4), que son estrellas con brazos en bloque enseñados en el documento WO2006047393.

Se prepararon dos fluidos de transmisión manual (LC4 y LC5) con EJ5 y EJ6, respectivamente. Se prepararon los ejemplos de lubricantes comparativos (CLC5 y CLC6) con EC4 y EC5, respectivamente. La cantidad de polímero añadido es suficiente para proporcionar una viscosidad cinemática a 100 °C aproximadamente igual. La viscosidad cinemática (KV, unidades mm<sup>2</sup>/s) y la viscosidad Brookfield (BV, unidades cP) se determinan empleando los métodos de la norma ASTM D445 a 100 °C y 40 °C y D2983 a -40 °C, respectivamente. El índice de viscosidad (VI) se determina también empleando el Método de la norma ASTM D2270. La composición lubricante se somete también a cizalladura según el método de la norma ASTM D5621. Se calcularon las pérdidas de viscosidad (100 °C) después de la cizalladura sónica para indicar la estabilidad a la cizalladura del polímero. Los datos obtenidos son:

	Polímero	Tasa de tratamiento (% en peso)	BV-40 (de 1000)	KV100	V.I.	Pérdida después de D5621	
	LC4	EJ5	12,7	36	11,69	207	-8,2%
	LC5	EJ6	13,6	36	11,63	206	-11%
	CLC5	EC4	12,7	37	11,46	197	10,2%
	CLC6	EC5	12,8	sólido	11,28	206	N.M.
Sólido = demasiado espeso para medir							
N.M. = no medido porque el lubricante es demasiado espeso							

Globalmente, los resultados indican que el polímero en estrella de la presente invención tiene, con respecto a los ejemplos comparativos, al menos un índice de viscosidad aceptable, ahorro de combustible aceptable, viscométricas a baja temperatura aceptables, solubilidad en aceite aceptable, estabilidad en almacenamiento aceptable.

Como se describe a partir de ahora en el presente documento, el peso molecular del modificador de la viscosidad se ha determinado utilizando métodos conocidos, tal como el análisis GPC utilizando poliestirenos normalizados. Son bien conocidos los métodos para determinar pesos moleculares de polímeros. Los métodos se describen, por ejemplo: (i) P.J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press 91953), Capítulo VII, páginas 266-315; o (ii) "Macromolecules, an Introduction to Polymer Science", F. A. Bovey y F. H. Winslow, Editores, 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 integrando el área bajo el pico que corresponde al polímero en estrella de la invención, que es normalmente el pico con el peso molecular más elevado, excluyendo los picos asociados con diluyentes, impurezas, cadenas de polímeros no acopladas y otros aditivos.

Tal como se usa en el presente documento, el término "sustituyente de hidrocarbilo" o "grupo hidrocarbilo" se usa en su sentido normal, como saben bien los expertos en la materia. Específicamente, se refiere a un grupo que tiene un átomo de carbono unido directamente al resto de la molécula y que tiene predominantemente carácter de hidrocarburo. Los ejemplos de grupos hidrocarbilo incluyen: sustituyentes de hidrocarburos, incluyendo sustituyentes alifáticos, alicíclicos, y aromáticos; sustituyentes de hidrocarburos sustituidos, es decir, sustituyentes que no contienen grupos hidrocarburo que, en el contexto de la presente invención, no alteran la naturaleza predominante de hidrocarburo del sustituyente; y heterosustituyentes, es decir, sustituyentes que tienen de forma similar un carácter predominante de hidrocarburo pero que contienen un átomo diferente del carbono en un anillo o cadena. Una definición más detallada del término "sustituyente de hidrocarbilo" o "grupo hidrocarbilo" se describe en los párrafos [0118] a [0119] de la Publicación Internacional WO2008147704.

Salvo que se indique de otra forma, cada sustancia o composición química citada en el presente documento deberá considerarse como un material de calidad comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados, y otros materiales análogos que se consideran normalmente presentes en la calidad comercial. Sin embargo, la cantidad de cada componente químico se presenta en ausencia de cualquier disolvente o aceite diluyente, que pueda estar normalmente presente en el material comercial, salvo que se indique de otra forma.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición lubricante que comprende un aceite de viscosidad lubricante y un polímero en bloque con brazos en estrella,
- 5 en el que el polímero en bloque con brazos en estrella tiene al menos 3 brazos de bloque, teniendo los brazos del bloque un bloque interno y un bloque externo, en el que el polímero en estrella comprende un núcleo unido a los bloques internos, que a su vez están unidos a uno o más bloques externos, en el que el bloque interno consiste en:
- 10 (a) de 20 % en peso a 90 % en peso de la unidad derivada de (met)acrilato de alquilo C<sub>1-4</sub>,  
 (b) de 10 % en peso a 80 % de una unidad derivada de (met)acrilato de alquilo C<sub>4-18</sub> (o una unidad derivada de (met)acrilato de alquilo C<sub>5-18</sub>) diferente de (a),
- 15 en el que el grupo de (met)acrilato de alquilo del bloque interno tiene un número de átomos de carbono promedio en número de 1,5 a 8; y
- (c) de 0 % en peso a 5 % en peso de una unidad derivada de vinilo aromático de un monómero (tal como estireno o vinil tolueno);
- 20 (d) de 0 % en peso a 5 % en peso de una unidad de dispersante derivada de un monómero dispersante,
- en el que el bloque externo consiste en:
- (a) de 50 a 95 % en peso de una unidad derivada de (met)acrilato de alquilo C<sub>10-16</sub>, y
- 25 (b) de 5 % en peso a 50 % en peso de una unidad derivada de metacrilato de alquilo C<sub>1-20</sub> diferente de (a) y en el que el bloque externo es diferente del bloque interno, y
- (c) de 0 % en peso a 5 % en peso de una unidad dispersante, en el que la unidad dispersante se deriva de un monómero dispersante,
- 30 en el que el grupo de (met)acrilato de alquilo del bloque externo tiene un número de átomos de carbono promedio en número mayor de 7, y
- (d) de 0 % en peso a 5 % en peso de una unidad derivada de vinilo aromático de un monómero (tal como estireno o vinil tolueno); y
- 35 en el que la diferencia en el número de átomos de carbono promedio en número entre los grupos alquilo del bloque interno y los grupos alquilo del bloque externo es al menos de 0,8 (la diferencia en el número de átomos de carbono promedio en número entre el bloque interno y el bloque externo puede ser al menos de 1,2 o al menos de 2,0 o al menos de 2,8, o un intervalo incluyendo de 0,8 a 8 o 2 a 5);
- 40 en el que el número de átomos de carbono promedio en número en los grupos alquilo del bloque interno es menor que el número de átomos de carbono promedio en número en los grupos alquilo del bloque externo, y en el que la relación del bloque interno al bloque externo es de 20:80 a 80:20 en peso; y en el que la unidad dispersante se deriva de un compuesto que contiene nitrógeno o de un compuesto que contiene oxígeno, o mezclas de los mismos.
- 45 2. La composición lubricante de la reivindicación 1, en la que las unidades derivadas de (met)acrilato son unidades derivadas de metacrilato, o mezclas de los mismos.
- 50 3. La composición lubricante de cualquier reivindicación anterior, en la que el polímero en estrella comprende de 0 % en peso a 2 % en peso de una unidad dispersante y de 0% en peso a 2 % en peso de una unidad de vinilo aromático.
4. La composición lubricante de cualquier reivindicación anterior, en la que el polímero en estrella comprende 0% en peso de una unidad dispersante y 0 % en peso de una unidad derivada de vinilo aromático.
- 55 5. La composición lubricante de cualquier reivindicación anterior, en la que el bloque interno consiste en:
- (a) de 20 % en peso a 90 % en peso de la unidad derivada de (met)acrilato alquilo C<sub>1-4</sub>,
- 60 (b) de 10 % en peso a 80 % en peso de la unidad derivada de (met)acrilato alquilo C<sub>5-18</sub>, en el que el grupo de (met)acrilato de alquilo del bloque interno tiene un número de átomos de carbono promedio en número de 1,5 a 8; y
- (c) 0 % en peso de una unidad derivada de vinilo aromático de un monómero;
- (d) 0 % en peso de una unidad dispersante derivada de un monómero dispersante,
- en el que el bloque externo consiste en:
- 65 (a) de 50 a 95 % en peso de una unidad derivada de (met)acrilato de alquilo C<sub>10-16</sub>, y

## ES 2 590 926 T3

- (b) de 5 % en peso a 50 % en peso de una unidad derivada de metacrilato de alquilo C<sub>1-20</sub> diferente de (a) y diferente del bloque interno, y
- (c) 0 % en peso de una unidad dispersante, en el que la unidad dispersante se deriva de un monómero dispersante,
- 5 en el que el grupo de (met)acrilato de alquilo del bloque externo tiene un número de átomos de carbono promedio en número mayor de 7, y
- (d) 0 % en peso de una unidad derivada de vinilo aromático de un monómero; y
- 10 en el que la diferencia en el número de átomos de carbono promedio en número en los grupos alquilo del bloque interno y el número de átomos de carbono promedio en número en los grupos alquilo del bloque externo es de 0,8 a 8, o de 2 a 5;
- 15 en el que el número de átomos de carbono promedio en número en los grupos alquilo del bloque interno es menor que el número de átomos de carbono promedio en número en los grupos alquilo del bloque externo; y en el que la unidad dispersante se deriva de un compuesto que contiene nitrógeno o de un compuesto que contiene oxígeno, o mezclas de los mismos.
- 20 6. La composición lubricante de cualquier reivindicación anterior, en la que la diferencia en el número de átomos de carbono promedio en número de los grupos alquilo de las unidades derivadas del (met)acrilato de alquilo entre el bloque interno y el bloque externo es de 0,8 a 8 o de 2 a 5.
- 25 7. La composición lubricante de cualquier reivindicación anterior, en la que el boque interno de unidades derivadas de (met)acrilato de alquilo C<sub>1-4</sub> comprende metacrilato de metilo.
8. La composición lubricante de cualquier reivindicación anterior, en la que el polímero en estrella se puede derivar a partir de una polimerización de radicales libres o una polimerización de radicales libres controlada.
- 30 9. La composición lubricante de la reivindicación 8, en la que la polimerización de radicales libres controlada incluye RAFT o ATRP, o polimerización mediada por nitróxido.
- 35 10. La composición lubricante de cualquier reivindicación anterior que comprende además un dispersante, un agente antidesgaste, un dispersante modificador de la viscosidad, un modificador de la fricción, un modificador de la viscosidad, un antioxidante, un detergente sobrebasificado, un agente de presión extrema, o mezclas de los mismos.
- 40 11. La composición lubricante de cualquier reivindicación anterior que comprende además uno de un dispersante de poliisobutileno succinimida, un agente antidesgaste, un dispersante modificador de la viscosidad, un modificador de la fricción, un modificador de la viscosidad (normalmente un copolímero de olefina, tal como un copolímero de etileno-propileno), un antioxidante (incluyendo antioxidantes fenólicos y amínicos), un detergente sobrebasificado (incluyendo sulfonatos y fenatos sobrebasificados), un agente de presión extrema, o mezclas de los mismos.
- 45 12. La composición lubricante de cualquier reivindicación anterior que comprende además un detergente sobrebasificado, un dispersante y un agente antidesgaste (tal como un dialquilditiofosfato metálico, en particular un dialquilditiofosfato de cinc, una amina fosfato o un fosfito).
13. La composición lubricante de cualquier reivindicación anterior que comprende además un agente antidesgaste y un inhibidor de la corrosión.
- 50 14. La composición lubricante de cualquier reivindicación anterior que comprende además un ácido que contiene fósforo, una sal o éster, y un dispersante.
- 55 15. La composición lubricante de cualquier reivindicación anterior que comprende además un ácido, sal o éster que contiene fósforo y un agente de presión extrema diferente de un ácido, sal o éster que contiene fósforo.
- 60 16. La composición lubricante de cualquier reivindicación anterior en la que la relación del bloque interno al bloque externo es de 30:70 a 70:30 en peso.
17. Un método de lubricación de un dispositivo mecánico que comprende suministrar al dispositivo mecánico una composición lubricante de cualquier reivindicación anterior de 1 a 16, en el que el dispositivo mecánico es un motor de combustión interna, un dispositivo hidráulico, una transmisión manual o automática, un engranaje industrial, un engranaje de automóvil (o eje) o un tractor agrícola.