

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 601 428**

51 Int. Cl.:

**C10M 161/00** (2006.01)

**C10M 167/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.04.2007 PCT/US2007/066945**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.11.2007 WO07127661**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.04.2007 E 07760894 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2021442**

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

30 Prioridad:

**24.04.2006 US 745425 P**

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

**15.02.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHOBER, BARTON J.;  
DAVIES, MARK;  
SUTTON, MICHAEL;  
BAUM, MARINA;  
VISGER, DANIEL C.;  
PRICE, DAVID;  
DOHNER, BRENT R. y  
WILKES, MARK F.**

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 2 601 428 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 en estrella

## 5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una composición lubricante que contiene un polímero en estrella, un detergente con exceso de basicidad y un dispersante. La invención también proporciona un método para lubricar un motor de combustión interna usando la composición lubricante.

10

## Antecedentes de la invención

Se conoce el uso de polímeros en estrella en las composiciones lubricantes. Los polímeros en estrella conocidos en las composiciones lubricantes se resumen en la técnica anterior que se expone a continuación.

15

La Solicitud Internacional WO 04/087850 desvela composiciones lubricantes que contienen copolímeros en bloque preparados a partir de procesos de polimerización RAFT (transferencia por adición fragmentación reversible) o ATRP (polimerización radicalaria por transferencia atómica). Los polímeros tienen propiedades de fricción. El copolímero en bloque puede tener una arquitectura en dibloque, tribloque, multibloque, panal y/o estrella. Sin embargo, no se ofrece ninguna orientación de métodos adecuados para preparar los copolímeros en estrella. También se desvelan polímeros adecuados para grasas, aceites para motor, aceites para caja de cambios, aceites para turbinas, fluidos hidráulicos, aceites para 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 desvela polímeros en estrella derivados de (i) una parte central que comprende un monómero (met)acrílico polivalente, oligómero o polímero del mismo o un monómero de divinilo no acrílico 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 desvela polímeros ramificados en estrella preparados a partir de monómeros acrílicos y metacrílicos. Los polímeros pueden tener una parte central o núcleo derivado de ésteres de acrilato o metacrilato de polioles. Además, los polímeros tienen pesos moleculares y otras características físicas que los hacen útiles para composiciones de aceite lubricante. Los polímeros ramificados en estrella desvelados se preparan mediante técnicas de polimerización aniónica.

35

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

40

La Patente de Estados Unidos n.º 5.070.131 desvela composiciones de aceite para engranajes que tienen un índice de estabilidad de cizalladura mejorado que consisten básicamente en aceite para engranajes, una sustancia que mejora el 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 polimerizadas y teniendo los brazos un peso molecular promedio en número en el intervalo de 3000 a 15.000.

45

La Patente de Estados Unidos n.º 5.490.945 desvela una composición lubricante que comprende una cantidad principal de un aceite de viscosidad de lubricante y (a) al menos aproximadamente un 1 % en peso de al menos una composición derivada carboxílica producida por reacción de al menos un agente de acilación succínico sustituido con 0,5 equivalentes a 2 moles por equivalente de agente de acilación de al menos un compuesto de amina, (b) al menos una sal con exceso de basicidad de metal alcalino de un ácido carboxílico o una mezcla de un ácido carboxílico y un ácido sulfónico orgánico y (C-1) al menos una sal con exceso de basicidad de magnesio de un compuesto orgánico ácido o (C-2) al menos una sal con exceso de basicidad de calcio de un compuesto orgánico ácido.

55

La Solicitud de Patente Europea 0 449 374 desvela sustancias que mejoran el índice dispersante o de viscosidad por reacción de un polímero en estrella con un ácido carboxílico alfa,beta insaturado o un derivado para formar un polímero en estrella activado, que a continuación se hace reaccionar con (a) al menos un compuesto de fórmula RO(AO)<sub>n</sub>H donde R es un grupo alquilo C<sub>4-20</sub>, A es independientemente un resto de etileno o propileno y n es de 0 a 5, opcionalmente seguido de reacción con (b) un ácido alquil carboxílico y/o (c) una alquilamina o alcanopoliol o con el producto preformado de los reactivos (b) y (c), opcionalmente seguido de esterificación de cualquier grupo ácido residual con un alcohol C<sub>1-6</sub>.

60

65

La Patente de Estados Unidos n.º 6.586.375 se refiere a una composición lubricante que comprende una cantidad principal de aceite de viscosidad lubricante y una cantidad secundaria de una sal de al menos un poliacrilato que contiene nitrógeno y al menos un éster de ácido de fósforo. Las sales de fósforo de los copolímeros que contienen nitrógeno proporcionan efecto dispersante mejorado, viscosidad mejora y propiedades antidesgaste.

La Patente de Estados Unidos n.º 5.955.405 desvela copolímeros de poli(met)acrilato no dispersantes que comprenden de aproximadamente un 5 a aproximadamente un 15 por ciento en peso de metacrilato de butilo, de aproximadamente un 70 a aproximadamente un 90 por ciento en peso de un (met)acrilato de alquilo C10-C15 y de aproximadamente un 5 a aproximadamente un 10 por ciento en peso de un (met)acrilato de alquilo C16-C30.

Ninguna de las referencias anteriores de la técnica anterior desvela composiciones lubricantes completamente formuladas que consigan simultáneamente un índice de viscosidad (IV) aceptable, capacidades de espesamiento de mezcla de aceite, economía de combustible mejorada, buena estabilidad de cizalladura, rendimiento de cárter, buen rendimiento de viscosidad a baja temperatura, y bajo nivel de tratamiento modificador de viscosidad mientras mantengan un rendimiento lubricante apropiado para un dispositivo mecánico, tal como un motor de combustión interna.

En vista de la técnica anterior, podría ser ventajoso para tener una composición lubricante que contenga un polímero que sea capaz de proporcionar un índice de viscosidad (IV) aceptable, capacidades de espesamiento de mezcla de aceite, estabilidad de cizalladura, buen rendimiento de viscosidad a baja temperatura, y bajo nivel de tratamiento modificador de viscosidad mientras mantenga un rendimiento lubricante apropiado para un dispositivo mecánico.

La presente invención proporciona una composición lubricante capaz de proporcionar un índice de viscosidad (IV) aceptable, capacidades de espesamiento de mezcla de aceite, estabilidad de cizalladura, buen rendimiento de viscosidad a baja temperatura, y bajo nivel de tratamiento modificador de viscosidad mientras mantiene un rendimiento lubricante apropiado para un dispositivo mecánico.

Las referencias de la técnica anterior, específicamente los documentos de Patente WO96/23012, US5.070.131 y US5.955.405 emplean técnicas de polimerización aniónica para preparar el polímero. Se cree que las técnicas de polimerización aniónica implican complejos procesos que requieren que los sistemas estén básicamente exentos de agua, exentos de ácido, exentos de oxígeno, secos, limpios, y no tengan vasos contaminados. En una realización particular, sería ventajoso tener una composición lubricante que no requiera un polímero preparado con procesos complejos que requieran vasos exentos de oxígeno, secos, limpios, no contaminados. La composición lubricante contiene un polímero que no requiere preparación mediante técnicas de polimerización aniónica.

También se conoce que, en los motores de combustión interna, se cree que los polímeros de polimetacrilato forman depósitos y/o lodos en diversos componentes del motor, por ejemplo en los pistones. Por lo tanto, sería ventajoso emplear un modificador de viscosidad que reduzca/prevenga depósitos y/o lodos en un motor de combustión interna. En una realización, la presente invención proporciona un modificador de viscosidad que es capaz de al menos uno de mejora de economía de combustible, reducción/prevención de formación de depósitos, hollín o lodos, y rendimiento a baja temperatura en un motor de combustión interna.

#### Sumario de la invención

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

(a) de un 0,001 % en peso a un 15 % en peso de un polímero con estructura radial o en estrella, en la que el polímero tiene brazos poliméricos que están unidos químicamente a una parte central, en la que el polímero es un polimetacrilato derivado de una composición de monómeros que comprende:

(i) de un 50 % en peso a un 100 % en peso de un metacrilato de alquilo, en la que el grupo alquilo del metacrilato tiene de 10 a 20, o de 12 a 15 átomos de carbono;

(ii) de un 0 % en peso a un 40 % en peso de un metacrilato de alquilo, en la que el grupo alquilo del metacrilato tiene 1 a 9 átomos de carbono; y

(iii) de un 0 % en peso a un 10 % en peso de un monómero que contiene nitrógeno,

en la que la parte central es un monómero (met)acrílico polivalente, oligómero, polímero o copolímero del mismo; y

en la que el polímero se obtiene a partir de procesos de polimerización RAFT o ATRP;

(b) de un 0,1 % en peso a un 15 % en peso de un detergente con exceso de basicidad, en la que el detergente con exceso de basicidad comprende fenatos, sulfonatos, salixaratos, carboxilatos, ácidos de fósforo con exceso de basicidad, alquilfenoles, compuestos de alquilfenol acoplados a azufre con exceso de basicidad o detergentes de saligenina;

(c) de un 0,1 % en peso a un 25 % en peso de un dispersante,

en la que el dispersante comprende un dispersante de succinimida, un dispersante de Mannich, un dispersante que contiene éster, un producto de condensación de un agente de acilación monocarboxílico de hidrocarbilo

graso o poliisobutileno con una amina o amoniaco, un dispersante de alquilaminofenol, un dispersante de hidrocarbílamina, un dispersante de poliéter, o un dispersante de polieteramina; y  
(d) de un 45 % en peso a un 99,7 % en peso de un aceite de viscosidad lubricante.

5 En una realización, la invención proporciona un método para lubricar un motor de combustión interna que comprende suministrar al motor de combustión interna una composición lubricante, en el que la composición lubricante comprende:

10 (a) de un 0,001 % en peso a un 15 % en peso de un polímero con estructura radial o en estrella, en la que el polímero tiene brazos poliméricos que están unidos químicamente a una parte central, en la que el polímero es el polímero es un polimetacrilato derivado de una composición de monómeros que comprende:

15 (i) de un 50 % en peso a un 100 % en peso de un metacrilato de alquilo, en la que el grupo alquilo del metacrilato tiene de 10 a 20, o de 12 a 15 átomos de carbono;

(ii) de un 0 % en peso a un 40 % en peso de un metacrilato de alquilo, en la que el grupo alquilo del metacrilato tiene 1 a 9 átomos de carbono; y

(iii) de un 0 % en peso a un 10 % en peso de un monómero que contiene nitrógeno,

20 en la que la parte central es un monómero (met)acrílico polivalente, oligómero, polímero o copolímero del mismo; y

en la que el polímero se obtiene a partir de procesos de polimerización RAFT o ATRP;

25 (b) de un 0,1 % en peso a un 15 % en peso de un detergente con exceso de basicidad, en la que el detergente con exceso de basicidad comprende fenatos, sulfonatos, salixaratos, carboxilatos, ácidos de fósforo con exceso de basicidad, alquilfenoles, compuestos de alquilfenol acoplados a azufre con exceso de basicidad o detergentes de saligenina;

(c) de un 0,1 % en peso a un 25 % en peso de un dispersante,

30 en la que el dispersante comprende un dispersante de succinimida, un dispersante de Mannich, un dispersante que contiene éster, un producto de condensación de un agente de acilación monocarboxílico de hidrocarbilo graso o poliisobutileno con una amina o amoniaco, un dispersante de alquilaminofenol, un dispersante de hidrocarbílamina, un dispersante de poliéter, o un dispersante de polieteramina; y

(d) un aceite de viscosidad lubricante.

#### 35 Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona una composición lubricante y un método para lubricar un motor de combustión interna como se desvela posteriormente.

#### 40 Detergente con exceso de basicidad

45 La composición lubricante comprende un detergente con exceso de basicidad, o mezclas de los mismos. El detergente con exceso de basicidad incluye fenatos (incluyendo alquilfenatos y fenatos que contienen azufre), sulfonatos, salixaratos, carboxilatos (tales como salicilatos), ácidos de fósforo con exceso de basicidad; alquilfenoles, compuestos de alquilfenol acoplados a azufre con exceso de basicidad, o detergentes de saligenina. En una realización, el detergente con exceso de basicidad comprende uno o más de salixaratos, fenatos, sulfonatos o salicilatos. En una realización, el detergente con exceso de basicidad es un salicilato. En una realización, el detergente con exceso de basicidad es un sulfonato. En una realización, el detergente con exceso de basicidad es un fenato. En una realización, el detergente con exceso de basicidad es un salixarato.

#### 50 Agente ácido para aportar exceso de basicidad

55 El agente ácido para aportar exceso de basicidad para preparar el detergente con exceso de basicidad puede ser un líquido, tal como ácido fórmico, ácido acético u ácido nítrico. Algunos agentes ácidos inorgánicos adecuados incluyen SO<sub>2</sub>, dióxido de carbono, o mezclas de los mismos. En diferentes realizaciones, el agente ácido para aportar exceso de basicidad es dióxido de carbono o ácido acético. En una realización, el agente ácido para aportar exceso de basicidad es una mezcla de dióxido de carbono y ácido acético.

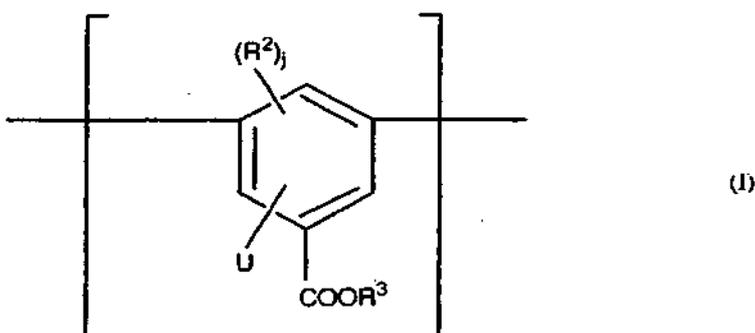
60 Se describen con mayor detalle diversos detergentes con exceso de basicidad y sus métodos de preparación en numerosas publicaciones de patente, incluyendo el documento de Patente WO2004/096957 y las referencias que se citan en ese documento. Por lo general, los detergentes con exceso de basicidad se pueden preparar por reacción de una base metálica, un agente ácido y un sustrato orgánico (por ejemplo, un alquilfenol, ácido salicílico o ácido bencenosulfónico sustituido con alquilo). La base metálica incluye por lo general hidróxido de calcio, óxido de calcio, carbonato de calcio, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio o carbonato de magnesio.

65 Cuando el detergente con exceso de basicidad comprende al menos uno de un detergente de fenato, salixarato o salicilato, el TBN puede ser de 105 a 450, o de 110 a 400, o de 120 a 350.

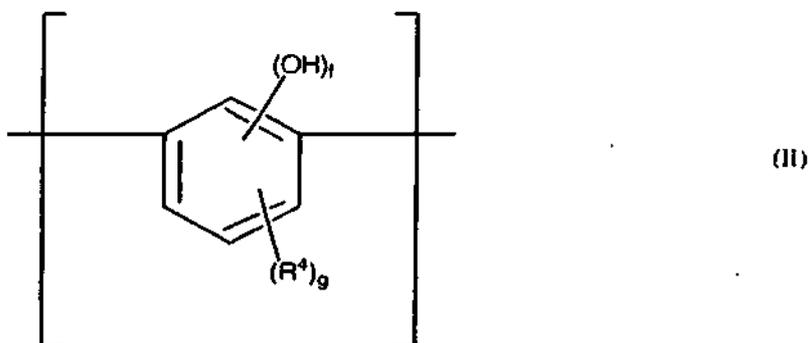
Quando el detergente con exceso de basicidad comprende un sulfonato con exceso de basicidad, el TBN puede ser de 200 o más a 500, o de 350 a 450.

5 El detergente con exceso de basicidad se sala por lo general 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.

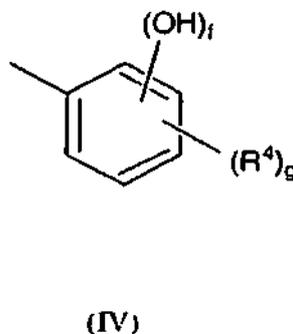
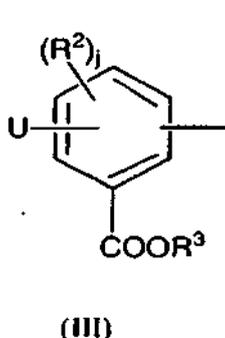
10 En una realización, el detergente con exceso de basicidad comprende un salixarato. El salixarato tiene por lo general un sustrato orgánico de un salixareno. El salixareno se puede representar mediante un compuesto básicamente lineal que comprende al menos una unidad de las fórmulas (I) o (II):



15 o



20 teniendo cada extremo del compuesto un grupo terminal de fórmulas (III) o (IV):



25 estando unidos dichos grupos por grupos divalentes que forman un puente, que pueden ser iguales o diferentes para cada unión; en las que f es 1, 2 o 3, en un aspecto 1 o 2; R¹ es un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 5 átomos de carbono; R² es hidroxilo o un grupo hidrocarbilo; j es 0, 1 o 2; R³ es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo; R⁴ es un grupo hidrocarbilo o un grupo hidrocarbilo sustituido; g es 1, 2 o 3, con la condición de que al menos un grupo R⁴ contiene 8 o más átomos de carbono; y en la que el compuesto en promedio contiene al menos una de la unidad (I)

o (III) y al menos una de la unidad (II) o (IV) y la proporción del número total de unidades (I) y (III) con respecto al número total de unidades de (II) y (IV) en la composición es de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 2:1.

El grupo U de las fórmulas (I) y (III) puede estar situado en una o más posiciones en orto, meta, o para con respecto al grupo  $-\text{COOR}^3$ . El grupo U puede estar situado en orto con respecto al grupo  $-\text{COOR}^3$ . El grupo U también puede comprender un grupo  $-\text{OH}$ , en cuyo caso las fórmulas (I) y (III) derivan del ácido 2-hidroxibenzoico (denominado a menudo ácido salicílico), el ácido 3-hidroxibenzoico, el ácido 4-hidroxibenzoico o mezclas de los mismos. El grupo U puede comprender un grupo  $-\text{NH}_2$ , en cuyo caso las fórmulas (I) y (III) derivan del ácido 2-aminobenzoico (denominado a menudo ácido antranílico), el ácido 3-aminobenzoico, el ácido 4-aminobenzoico o mezclas de los mismos.

El grupo divalente que forma un puente, que pueden ser iguales o diferentes en cada aparición, incluye un puente metileno tal como  $-\text{CH}_2-$  o  $-\text{CH}(\text{R})-$  y un puente éter tal como  $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$  o  $-\text{CH}(\text{R})\text{OCH}(\text{R})-$  donde R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono y donde los puentes metileno y éter derivan de formaldehído o un aldehído que tiene de 2 a 6 átomos de carbono.

A menudo, el grupo terminal de las fórmulas (III) o (IV) contiene 1 o 2 grupos hidroximetilo en orto con respecto a un grupo hidroxilo. En una realización de la invención, están presentes grupos hidroximetilo. En una realización de la invención, no están presentes grupos hidroximetilo. Se desvela una descripción más detallada de la química del salixareno y el salixarato en el documento de Patente EP 1 419 226 B1, incluyendo métodos de preparación como se define en los Ejemplos 1 a 23 (de la página 11, línea 42 a la página 13, línea 47).

En una realización, el detergente con exceso de basicidad comprende un sulfonato con exceso de basicidad. El sulfonato con exceso de basicidad incluye por lo general un ácido arenosulfónico sustituido con hidrocarbilo de un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o mezclas de los mismos. El ácido arenosulfónico sustituido con hidrocarbilo puede ser sintético o natural. El grupo areno del ácido arilosulfónico puede ser benceno, tolueno o naftaleno. En una realización, el ácido arenosulfónico sustituido con hidrocarbilo comprende ácido bencenosulfónico sustituido con alquilo. En diferentes realizaciones, el sulfonato con exceso de basicidad puede ser una sal sódica del ácido arenosulfónico sustituido con hidrocarbilo, una sal de calcio del ácido arenosulfónico sustituido con hidrocarbilo, o una sal de magnesio del ácido arenosulfónico sustituido con hidrocarbilo.

El grupo hidrocarbilo (por lo general un grupo alquilo) puede contener de 8 a 40 o de 10 a 36 átomos de carbono. En diferentes realizaciones, el detergente con exceso de basicidad puede ser un ácido propilbencenosulfónico, o un ácido alquil  $\text{C}_{16}$ - $\text{C}_{36}$  bencenosulfónico, o un ácido alquil  $\text{C}_{16}$ - $\text{C}_{26}$  bencenosulfónico, o un ácido alquil  $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{15}$  bencenosulfónico.

En una realización, el detergente con exceso de basicidad comprende mezclas de al menos dos sustratos. Cuando se usan dos o más sustratos de detergente, el detergente con exceso de basicidad formado se puede describir como un complejo/híbrido. Por lo general, el complejo/híbrido se puede preparar por reacción en presencia de una suspensión y agente ácido para aportar exceso de basicidad, ácido alquilsulfónico aromático, al menos un alquilfenol (tal como alquilfenol, alquilfenol acoplado a aldehído, alquilfenol sulfurado) y opcionalmente ácido alquilsalicílico. Se desvela una descripción más detallada de detergentes híbridos en el documento de Patente WO97046643.

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

### Polímero

Como se usa en el presente documento, expresiones tales como "el polímero tiene (o contiene) monómeros o está compuesto por" significa que el polímero comprende unidades derivadas del monómero particular al que se hace referencia.

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

En una realización, el polímero puede derivar de un 20 % en peso o más de un monómero monovinílico, en la que el polímero tiene un peso molecular promedio en peso 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.

En una realización, el polímero puede tener estabilidad de cizalladura según se mide mediante la norma ASTM D6278 a 100 °C (o CEC-L-14A-93, excepto porque las mediciones de cizalladura se determinan después de 30

ciclos a 100 °C). En diferentes realizaciones, la estabilidad de cizalladura es tal que la composición lubricante final (después del ensayo) tiene una disminución de viscosidad de menos de un 30 %, o un 20 % o menos, o un 15 % o menos, o un 10 % o menos.

5 Por lo general, la cantidad de monómero vinílico como se ha descrito anteriormente se refiere únicamente a la composición de los brazos poliméricos del polímero con una arquitectura radial o en estrella, es decir, los valores de % en peso que se dan son exclusivos de cualquier monómero difuncional (o superior) encontrado en el núcleo de polímero.

10 Como se describe posteriormente en el presente documento, el peso molecular del modificador de viscosidad se ha determinado usando métodos conocidos, tales como análisis por GPC usando patrones de poliestireno. Los métodos para determinar pesos moleculares de polímeros se conocen bien. Los métodos se describen, por ejemplo, en: (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, Editors, Academic Press (1979),  
15 páginas 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 por integración del área bajo el pico correspondiente del polímero de la invención, que es normalmente el pico de peso molecular principal, excluyendo los picos asociados a diluyentes, impurezas, cadenas de polímero sin acoplar y otros aditivos.

20 El polímero de la invención tiene arquitectura radial o en estrella.

El polímero puede ser un homopolímero o un copolímero. En una realización, el polímero es un copolímero. El polímero puede ser un polímero que tiene una arquitectura aleatoria, cónica, en dibloque, tribloque o multibloque. Por lo general, el polímero tiene arquitectura aleatoria o cónica.

25 El polímero con arquitectura radial o en estrella tiene brazos poliméricos. Para tales materiales, los brazos poliméricos pueden tener arquitectura en bloque, o heteroarquitectura, o arquitectura cónica. La arquitectura de brazo cónico tiene una composición variable a lo largo de un brazo polimérico. Por ejemplo, el brazo cónico puede estar compuesto por, en un extremo, un primer monómero relativamente puro y, en el otro extremo, un segundo monómero relativamente puro. La parte media del brazo es más de una composición en gradiente de los dos monómeros.

30 El polímero derivado de un brazo en bloque contiene por lo general uno o más brazos de polímero derivados de dos o más monómeros de estructura en bloque dentro del mismo brazo. Se da una descripción más detallada del brazo en bloque en el capítulo 13 (páginas 333-368) de "Anionic Polymerization, Principles and Practical Applications" de Henry Hsieh y Roderic Quirk (Marcel Dekker, Inc, Nueva York, 1996) (denominado en lo sucesivo en el presente documento Hsieh *et al.*).

35 El brazo polimérico heterobrazo, o "brazo *mikto*" contiene por lo general brazos que pueden variar entre sí en peso molecular, composición, o ambos, como se define en Hsieh *et al.*, citado anteriormente. Por ejemplo, una parte de los brazos de un polímero dado puede ser de un tipo polimérico y una parte de un segundo tipo polimérico. Se pueden formar polímeros de heterobrazo más complejos combinando partes de tres o más brazos poliméricos con un agente de acoplamiento.

40 El polímero con estructura radial o en estrella contiene brazos poliméricos que: están unidos químicamente a una parte central. La parte central es un monómero (met)acrílico polivalente, oligómero, polímero, o copolímero del mismo.

45 En una realización, el monómero (met)acrílico polivalente es un éster de acrilato o 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.

50 El poliol que se puede condensar con el ácido acrílico o metacrílico en diferentes realizaciones 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 presente puede ser de 2 a 10, o de 2 a 4, o 2. Algunos ejemplos de polioles incluyen etilenglicol, poli (etilenglicoles), alcanodiolos tales como 1,6-hexanonadiones o trioles tales como trimetilolpropano, trimetilolpropanos oligomerizados tales como los materiales Boltorn® comercializados por Perstorp Polyols. Algunos ejemplos de poliaminas incluyen polialquilpoliaminas tales como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina y mezclas de las mismas.  
55

60 Algunos ejemplos del monómero (met)acrílico insaturado polivalente incluyen diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, diacrilato de glicerol, triacrilato de glicerol, hexaacrilato de manitol, diacrilato de 4-ciclohexanodiol, dimetacrilato de 1,4-bencenodiol, tetraacrilato de pentaeritritol, diacrilato de 1,3-propanodiol, dimetacrilato de 1,5-pentanodiol, bis-acrilatos y metacrilatos de  
65

polietilenglicoles de peso molecular de 200 a 4000, diacrilato de policaprolactonadiol, triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de 1,1,1-trimetilolpropano, diacrilato de pentaeritritol, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, diacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, trimetacrilato de 1,1,1-trimetilolpropano, diacrilato de hexametildiol o dimetacrilato de hexametildiol o una alquileo bis-(met)acrilamida.

5 La cantidad de agente de acoplamiento polivalente puede ser una cantidad adecuada para proporcionar el acoplamiento del polímero preparado previamente como los 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 materia puede determinar fácilmente las cantidades adecuadas con experimentación mínima, incluso cuando puedan estar implicadas varias variables. Por ejemplo, si se emplea una cantidad en exceso de agente de acoplamiento, o si permanece monómero sin reaccionar en exceso de la formación de los brazos poliméricos en el sistema, se puede producir reticulación en lugar de formación de estrella. Por lo general, la proporción molar de los brazos de polímero con respecto 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 proporción molar de los brazos de polímero con respecto 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 proporción deseada también se puede ajustar para tener en cuenta la longitud de los brazos, tolerando o requiriendo en ocasiones más agente de acoplamiento los brazos más largos que los brazos más cortos. Por lo general, el material preparado es soluble en un aceite de discusión lubricante.

20 En una realización, los brazos poliméricos del polímero tienen una polidispersidad de 2 o menos, o 1,7 o menos, o 1,5 o menos, por ejemplo, de 1 a 1,4 según se mide antes de la formación del polímero radial o en estrella o en unidades sin acoplar. En una realización, la composición global del polímero, que incluye el polímero con arquitectura radial en estrella, tiene una polidispersidad con una distribución bimodal o superior. Se cree que la distribución bimodal o superior en la composición global se debe parcialmente a la presencia de cantidades variables de cadenas de polímero sin acoplar y/o polímeros radiales o en estrella sin acoplar o acoplamiento de estrella a estrella formado a medida que se prepara el polímero.

De ese modo, la composición global que contiene polímeros con arquitectura radial en estrella también puede presentar brazos poliméricos sin acoplar (también denominados cadena de polímero o polímero lineal). El porcentaje de conversión de una cadena de polímero en un polímero radial o 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 de polímero en polímero radial o en estrella puede ser un 90 %, un 95 % o un 100 %. En una realización, una parte de las cadenas de polímero 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 de polímero lineal (también denominadas brazos poliméricos sin acoplar). En diferentes realizaciones, la cantidad de arquitectura radial o en estrella dentro de la composición de polímero puede ser de un 10 % en peso a un 85 % en peso, o de un 25 % en peso a un 70 % en peso de la cantidad de polímero. En diferentes realizaciones, las cadenas de polímero lineal pueden estar presentes de un 15 % en peso a un 90 % en peso, o de un 30 % en peso a un 75 % en peso de la cantidad de polímero.

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

45 El polímero se obtiene a partir de procesos de polimerización RAFT o ATRP. En una realización, el polímero se puede obtener a partir de procesos de polimerización RAFT.

50 Se desvelan métodos de preparación de polímeros usando técnicas de ATRP o RAFT en la sección de ejemplos del documento de Solicitud de Patente de Estados Unidos US05/038146, ejemplos 1 a 47.

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

60 La discusión del mecanismo de polímero de polimerización ATRP se muestra en la página 524 en el esquema de reacción 11.1, el esquema de reacción 11.4 de la página 566, el esquema de reacción 1.7 de la página 571, el esquema de reacción 11.8 de la página 572 y el esquema de reacción 11.9 de la página 575 de Matyjaszewski *et al.*

En la polimerización ATRP, los grupos que se pueden transferir mediante un mecanismo radicalario incluyen halógenos (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 de Patente US 6.391.996, o los párrafos 61 a 65 del documento de Solicitud de Patente de Estados Unidos US05/038146.

65

Algunos ejemplos de un compuesto que contiene halógeno que se puede usar en polimerización ATRP incluyen haluros de bencilo tales como p-clorometilestireno,  $\alpha$ -dicloroxileno,  $\alpha,\alpha$ -dicloroxileno,  $\alpha,\alpha$ -dibromoxileno, hexaquis( $\alpha$ -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  $\alpha$ , 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 un compuesto halogenado, también está presente un metal de transición tal como cobre. El metal de transición puede estar en forma de una sal. El metal de transición es capaz de formar un enlace metal-ligando y la proporción de ligando con respecto al metal depende del número de dientes del ligando y del número de coordinación del metal. El ligando puede ser un ligando que contiene nitrógeno o fósforo.

Algunos 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'-pentametildietilentriamina, 4,4-di-(5-nonil)-2,2-bipiridina, 1,1,4,7,10,10-hexametiltrietilentetramina y/o tetrametilendiamina. Se describen más ligandos adecuados, por ejemplo, en el documento de Solicitud de Patente Internacional WO 97/47661. Los ligandos se pueden usar individualmente o en forma de 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 tal como trifenilfosfina (PPh<sub>3</sub>). Un metal de transición adecuado para un ligando de trifenilfosfina incluye Rh, Ru, Fe, Re, Ni o Pd.

En la polimerización RAFT, son importantes los agentes de transferencia de cadena. Se puede encontrar una revisión más detallada de los agentes de transferencia de cadena adecuados en los párrafos 66 a 71 del documento de Solicitud de Patente de Estados Unidos US05/038146. Algunos ejemplos de un agente de transferencia de cadena RAFT adecuado 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, ditiocarbamato de N,N-dimetil-S-(2-cianoprop-2-ilo), ditiocarbamato de N,N-dietil-S-bencilo, 1-(2-pirrolidona)carboditioato de cianometilo, ditiobenzoato de cumilo, éster de butilo del ácido 2-dodecilsulfaniltiocarbonilsulfanil-2-metil-propiónico, xantato de O-fenil-S-bencilo, ditiocarbamato de N,N-dietil-S-(2-etoxi-carbonilprop-2-ilo), ácido ditiobenzoico, ácido 4-cloroditiobenzoico, xantato de O-etil-S-(1-feniletilo), xantato de O-etil-S-(2-(etoxicarbonil)prop-2-ilo), xantato de O-etil-S-(2-cianoprop-2-ilo), xantato de O-etil-S-(2-cianoprop-2-ilo), 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-( $\alpha,\alpha'$ -disustituido- $\alpha'$ -ácido acético)-tritiocarbonato, S,S'-bis-( $\alpha,\alpha'$ -disustituido- $\alpha'$ -ácido acético)-tritiocarbonato o S-alquil-S'-( $\alpha,\alpha'$ -disustituido- $\alpha'$ -ácido acético)-tritiocarbonatos, ditiobenzoato de bencilo, ditiobenzoato de 1-feniletilo, ditiobenzoato de 2-fenilprop-2-ilo, ditiobenzoato de 1-acetoxietilo, hexaquis(tiobenzoiltiometil)benceno, 1,4-bis(tiobenzoiltiometil)benceno, 1,2,4,5-tetraquis(tiobenzoiltiometil)benceno, 1,4-bis-(2-(tiobenzoiltio)-prop-2-il)benceno, ditiobenzoato de 1-(4-metoxifenil)etilo, ditiacetato de bencilo, ditiacetato 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, dietoxifosfinilditioformiato de S-bencilo, tritioperbenzoato 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 o poli(óxido de etileno) con grupo terminal ditiobenzoato o mezclas de los mismos.

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

Se muestra una discusión del mecanismo de polímero de la polimerización RAFT en las páginas 664 a 665 de la sección 12.4.4 de Matyjaszewski *et al.*

El polímero es un polimetacrilato, derivado de una composición de monómeros que comprende:

- (a) de un 50 % en peso a un 100 % en peso (o de un 65 % en peso a un 95 % en peso) de un metacrilato de alquilo, en la que el grupo alquilo del metacrilato tiene de 10 a 20, o de 12 a 18, o de 12 a 15 átomos de carbono;
- (b) de un 0 % en peso a un 40 % en peso (o de un 5 % en peso a un 30 % en peso) de un metacrilato de alquilo, en la 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 un 0 % en peso a un 10 % en peso (o de un 0 % en peso a un 5 % en peso) de un monómero que contiene nitrógeno.

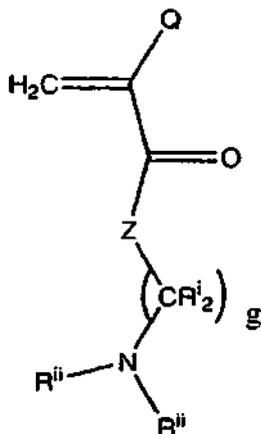
Como se usa en el presente documento, el término (met)acrilato significa unidades de acrilato o metacrilato. El (met)acrilato de alquilo incluye, por ejemplo, compuestos derivados de alcoholes saturados, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, (met)acrilato de 2-metil-pentilo, 2-propilheptilo, 2-butiloctilo, 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-isopropiloctadecilo, (met)acrilato de octadecilo, (met)acrilato de nonadecilo, (met)acrilato de eicosilo, (met)acrilato de cetileicosilo, (met)acrilato de estearileicosilo, (met)acrilato de docosilo y/o (met)acrilato de eicosiltetracontilo; (met)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 de grupos derivados de alcohol de cadena larga se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de un ácido (met)acrílico (por esterificación directa) o metacrilato de metilo (por transesterificación) con alcoholes grasos de cadena larga, en la que se obtiene generalmente una mezcla de reacción de ésteres tales como metacrilato con grupos 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, Milán; Dehydad® y Loral® de Henkel KGaA (ahora Cognis) así como Linopol® 7-11 y Acropol® 91 de UGINE Kuhlmann.

En una realización, el polímero en estrella se funcionaliza además 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 metacrilamida, una metacrilamida terciaria, un monómero de dialquilaminoalquil acrilamida, un monómero de acrilamida terciaria o mezclas de los mismos.

En una realización, el núcleo o los brazos poliméricos pueden comprender una (met)acrilamida o un monómero de (met)acrilato que contiene nitrógeno que se puede representar mediante la fórmula:



en la que

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

Z es un grupo N-H u O (oxígeno);

cada  $R^{ii}$  es independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 8, o de 1 a 4 átomos de carbono;

cada  $R^i$  es independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 2 átomos de carbono y, en una realización, cada  $R^i$  es hidrógeno; y

g es un número entero de 1 a 6 y, en una realización, g es de 1 a 3.

Algunos ejemplos de un monómero que contiene nitrógeno adecuado incluyen N,N-dimetilacrilamida, N-vinil carbonamidas tales como N-vinil-formamida, vinilpiridina, N-vinilacetamida, N-vinil-n-propionamidas, N-vinil hidroxiacetamida, N-vinilimidazol, N-vinilpirrolidinona, N-vinilcaprolactama, acrilato de dimetilaminoetilo (DMAEA), metacrilato de dimetilaminoetilo (DMAEMA), dimetilaminobutilacrilamida, dimetilamina-metacrilato de propilo (DMPMA), dimetil-amina-propil-acrilamida, dimetilaminopropilmetacrilamida, dimetilaminoetil-acrilamida o mezclas de las mismas.

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

Dispersante

La composición lubricante comprende un dispersante. El dispersante comprende un dispersante de succinimida (por ejemplo, un dispersante de succinimidias de alquenilo de cadena larga N-sustituidas), un dispersante de Mannich, un dispersante que contiene éster, un producto de condensación de un agente de acilación monocarboxílico de hidrocarburo graso o poliisobutileno con una amina o amoniaco, un dispersante de alquilaminofenol, un dispersante de hidrocarbílmina, un dispersante de poliéter, o un dispersante de polieteramina.

En diferentes realizaciones, el dispersante puede ser una succinimida, éster de ácido succínico, o dispersante de Mannich.

En algunas realizaciones, las succinimidias de alquenilo de cadena larga N-sustituidas puede contener un promedio de al menos 8, o 30, o de 30 hasta 350, o hasta 200, o hasta 100 átomos de carbono. En una realización, el grupo alquenilo de cadena larga deriva de un polialqueno caracterizado por un  $M_n$  (peso molecular promedio en número) de al menos 500. Generalmente, el polialqueno se caracteriza por un  $M_n$  de 500, o 700, o 800, o incluso 900 hasta 5000, o hasta 2500, o hasta 2000, o incluso hasta 1500 o 1200. En una realización, el grupo alquenilo de cadena larga deriva de poliolefinas. Las poliolefinas pueden derivar de monómeros que incluyen monoolefinas que tienen de 2 a 10 átomos de carbono tales como etileno, propileno, 1-buteno, isobutileno, y 1-deceno. Una fuente de monoolefina especialmente útil es una corriente de refinería  $C_4$  que tiene de un 35 a un 75 por ciento en peso de contenido de buteno y de un 30 a un 60 por ciento en peso de contenido de isobuteno. Algunas poliolefinas útiles incluyen poliisobutilenos que tienen un peso molecular promedio en número de 140 a 5000, en otro ejemplo de 400 a 2500, y en un ejemplo adicional de 140 o 500 a 1500. El poliisobutileno puede tener un contenido de doble enlace vinilideno de un 5 a un 69 %, en un segundo ejemplo de un 50 a un 69 %, y en un tercer ejemplo de un 50 a un 95 %.

En una realización, el dispersante de succinimida comprende una poliisobutileno succinimida, en la que el poliisobutileno tiene un peso molecular promedio en número de 140 a 5000, o de 300 a 5000, o de 500 a 3000.

Se describen con mayor detalle dispersantes de succinimida y sus métodos de preparación en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 4.234.435 y 3.172.892.

Los dispersantes que contiene éster adecuados son por lo general ésteres de alto peso molecular. Estos materiales se describen con mayor detalle en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 3.381.022.

Los dispersantes de Mannich son el producto de reacción de un fenol sustituido con hidrocarbilo, un aldehído, y una amina o amoniaco. El sustituyente hidrocarbilo del fenol sustituido con hidrocarbilo puede tener de 10 a 400 átomos de carbono, en otro ejemplo de 30 a 180 átomos de carbono, y en un ejemplo adicional de 10 o 40 a 110 átomos de carbono. Este sustituyente hidrocarbilo puede derivar de una olefina o una poliolefina. Algunas olefinas útiles incluyen alfa-olefinas, tales como 1-deceno, están disponibles en el mercado.

Los dispersantes de hidrocarbílmina son aminas sustituidas con hidrocarbilo. La amina sustituida con hidrocarbilo se puede formar por calentamiento de una mezcla de una olefina o poliolefina clorada tal como un poliisobutileno clorado con una amina tal como etilendiamina en presencia de una base tal como carbonato sódico como se describe en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.407.453.

Los dispersantes de poliéter incluyen polieteraminas, polieteramidas, polietercarbamatos, y polieteralcoholes. Las polieteraminas y sus métodos de preparación se describen con mayor detalle en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.458.172, columnas 4 y 5.

En una realización, la invención comprende además al menos un dispersante derivado de poliisobutileno anhídrido succínico, una amina y óxido de cinc para formar un complejo de poliisobutileno succinimida con cinc. El complejo de poliisobutileno succinimida con cinc se puede usar solo o en combinación.

Los dispersantes también se pueden tratar posteriormente mediante métodos convencionales mediante una reacción con cualquiera de una diversidad de agentes. Entre estos se encuentran boro, urea, tiourea, dimercaptotiadiazoles, disulfuro de carbono, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, anhídridos succínicos sustituidos con hidrocarburo, anhídrido maleico, nitrilos, epóxidos, compuestos de fósforo y/o compuestos metálicos. En una realización, el dispersante es un dispersante borado. Por lo general el dispersante borado comprende el dispersante de succinimida comprende una poliisobutileno succinimida, en la que el poliisobutileno tiene un peso molecular promedio en número de 140 a 5000, o de 300 a 5000, o de 500 a 3000.

En una realización, el dispersante se pueden preparar por calentamiento de (i) un material dispersante descrito anteriormente (por ejemplo succinimidias de alquenilo de cadena larga N-sustituidas), (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 de boración, y (iv) opcionalmente un ácido dicarboxílico de un compuesto aromático seleccionado entre el grupo que consiste en 1,3 diácidos y 1,4 diácidos; o (v) opcionalmente un compuesto de ácido de fósforo, siendo dicho

calentamiento suficiente para proporcionar un producto de (i), (ii), (iii) y opcionalmente (iv) o (v), que es soluble en un aceite de viscosidad lubricante. El dispersante preparado por calentamiento se describe con mayor detalle en los documentos de Solicitud de Patente de Estados Unidos US04/027094 y 60/654164.

- 5 El dispersante puede estar presente de un 0,1 % en peso a un 20 % en peso, o de un 0,25 % en peso a un 15 % en peso, o de un 0,5 % en peso a un 10 % en peso, o de un 1 % en peso a un 6 % en peso, o de un 7 % en peso a un 12 % en peso de la composición lubricante.

#### Aceites de viscosidad lubricante

- 10 La composición lubricante comprende un aceite de viscosidad lubricante. Tales aceites incluyen aceites naturales y sintéticos, aceites derivados de hidrocrackeo, hidrogenación, e hidroacabado, aceites no refinados, refinados y doblemente refinados y mezclas de los mismos.

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

- Los aceites refinados son similares a los aceites y sin refinar excepto porque se han tratado 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 disolventes, destilación secundaria, extracción con ácidos o bases, filtración, percolación y similares.
- 20

- Los aceites doblemente refinados también se conocen como aceites recuperados o reprocesados, y se obtienen mediante procesos similares a los usados para obtener los aceites refinados y a menudo se procesan además mediante técnicas dirigidas a la retirada de aditivos gastados o productos de descomposición del aceite.
- 25

- Algunos 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 de cerdo), aceites lubricantes minerales tales como aceites de petróleo líquidos y aceites lubricantes minerales tratados con disolventes o tratados con ácidos de los tipos parafínico, nafténico o mixto parafínico-nafténico y aceites derivados de carbón o esquisto o mezclas de los mismos.
- 30

- Los aceites lubricantes sintéticos son útiles e incluyen aceites de hidrocarburo 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 las mismas; alquibencenos (por ejemplo, dodecibencenos, tetradecibencenos, dinonilbencenos, di-(2-etilhexil)-bencenos); polifenilos (por ejemplo, bifenilos, terfenilos, polifenilos alquilados); difenil éteres alquilados y difenil sulfuros alquilados y los derivados, análogos y homólogos de los mismos o mezclas de los mismos.
- 35

- Otros aceites lubricantes sintéticos incluyen ésteres de poliol (tales como Prolubc®3970), diésteres, ésteres líquidos de ácidos que contienen fósforo (por ejemplo, fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, y el éster de dietilo del ácido decanofosfónico), o tetrahidrofuranos poliméricos. Los aceites sintéticos se pueden producir mediante reacciones de Fischer-Tropsch y por lo general pueden ser hidrocarburos o ceras de Fischer-Tropsch hidroisomerizados. En una realización, los aceites se pueden preparar mediante un procedimiento sintético gas-líquido de Fischer-Tropsch así como otros aceites gas-líquido.
- 40
- 45

- Los aceites de viscosidad lubricante también se pueden definir como se especifica en las Directrices de Intercambiabilidad de Aceite Base del Instituto Americano del Petróleo (API). Los cinco grupos de aceite base son los que siguen a continuación: Grupo 1 (contenido de azufre > 0,03 % en peso, y/o < 90 % en peso de componentes saturados, índice de viscosidad 80-130); Grupo II (contenido de azufre ≤ 0,03 % en peso, y ≥ 90 % en peso de componentes saturados, índice de viscosidad 80-120); Grupo III (contenido de azufre ≤ 0,03 % en peso, y ≥ 90 % en peso de componentes saturados, índice de viscosidad ≥ 120); Grupo IV (todos polialfaolefinas (PAO)); y Grupo V (todos los demás no incluidos en los Grupos I, II, III, o IV). El aceite de viscosidad lubricante comprende un aceite del Grupo I, Grupo II, Grupo III, Grupo IV, Grupo V API o mezclas de los mismos. A menudo, el aceite de viscosidad lubricante es un aceite del Grupo I, Grupo II, Grupo III, Grupo IV API o mezclas de los mismos. Alternativamente, el aceite de viscosidad lubricante es a menudo un aceite del Grupo II, Grupo III o Grupo IV API o mezclas de los mismos. En una realización, el aceite de viscosidad lubricante es un aceite del Grupo III API.
- 50
- 55

- La cantidad del aceite de viscosidad lubricante presente es por lo general el equilibrio restante después de restar del 100 % en peso la suma de la cantidad del polímero, el detergente con exceso de basicidad, el dispersante y otros aditivos de rendimiento.
- 60

- La composición lubricante puede estar en forma de un concentrado y/o un lubricante completamente formulado. Si el polímero, el detergente con exceso de basicidad, y el dispersante están en forma de un concentrado (que se puede combinar con aceite adicional para formar, en su totalidad o en parte, un lubricante acabado), la proporción de los componentes (a), (b) y (c) (es decir, el polímero, el detergente con exceso de basicidad, y el dispersante con
- 65

respecto al aceite de viscosidad lubricante y/o con respecto al aceite diluyente incluyen los intervalos de 1:99 a 99:1 en peso, o de 80:20 a 10:90 en peso.

#### Otros aditivos de rendimiento

5 La composición comprende opcionalmente otros aditivos de rendimiento. Los otros aditivos de rendimiento comprenden al menos uno de desactivadores de metales, modificadores de la viscosidad, modificadores de fricción, agentes antidesgaste, inhibidores de corrosión, modificadores de viscosidad dispersante, agentes de presión extrema, antioxidantes, inhibidores de espuma, demulsificadores, inhibidores del punto de fluidez, agentes de hinchamiento de sellado y las mezclas de los mismos. Por lo general, el aceite lubricante completamente formulado contendrá uno o más de estos aditivos de rendimiento.

#### Antioxidantes

15 Los compuestos antioxidantes se conocen e incluyen, por ejemplo, olefinas sulfuradas, difenilaminas alquiladas (por lo general, di-nonil difenilamina, octil difenilamina, di-octil difenilamina), fenoles impedidos, compuestos de molibdeno (tales como ditiocarbamatos de molibdeno), o mezclas de los mismos. Los compuestos antioxidantes se pueden usar solos o en combinación. El antioxidante puede estar presente en intervalos de un 0 % en peso a un 20 % en peso, o de un 0,1 % en peso a un 10 % en peso, o de un 1 % en peso a un 5 % en peso, de la composición lubricante.

20 En una realización, el antioxidante es un compuesto de molibdeno. Por lo general, el compuesto de molibdeno proporciona de 10 a 2000, o de 20 a 1000, o de 50 a 500 partes por millón en peso de molibdeno a la composición lubricante.

25 El antioxidante de fenol impedido a menudo contiene un grupo butilo secundario y/o butilo terciario como grupo de impedimento estérico. A menudo, el grupo fenol está además sustituido a menudo con un grupo hidrocarbilo y/o un grupo formador de puente unido a un segundo grupo aromático. Algunos ejemplos de antioxidantes de fenol impedido incluyen 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 es un éster y puede incluir, por ejemplo, Irganox™ L-135 de Ciba, o un producto de condensación derivado de 2,6-di-terc-butilfenol y un acrilato de alquilo, en el que el grupo alquilo puede contener de 1 a 18, o de 2 a 12, o de 2 a 8, o de 2 a 6, o 4 átomos de carbono. Se encuentra una descripción más detallada de la química de los antioxidantes de fenol impedido que contienen éster en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.559.105.

35 Algunos ejemplos adecuados de ditiocarbamatos de molibdeno que se pueden usar como antioxidante incluyen materiales comerciales disponibles en el mercado con nombres comerciales tales como Molyvan 822™ y Molyvan™ A de R. T. Vanderbilt Co., Ltd., y Adeka Sakura-Lube™ S-100, S-165 y S-600 de Asahi Denka Kogyo K. K y mezclas de los mismos.

#### Agentes antidesgaste

45 La composición lubricante comprende además opcionalmente al menos un agente antidesgaste distinto. El agente antidesgaste puede estar presente en intervalos que incluyen de un 0 % en peso a un 15 % en peso, o de un 0,1 % en peso a un 10 % en peso o de un 1 % en peso a un 8 % en peso de la composición lubricante. Algunos ejemplos de agentes antidesgaste adecuados incluyen ésteres de fosfato, olefinas sulfuradas, aditivos antidesgaste sin ceniza que contienen azufre que son dihidrocarbilditiofosfatos metálicos (tales como dialquilditiofosfatos de cinc o dialquilditiofosfatos de molibdeno), compuestos que contienen tiocarbamato, tales como ésteres de tiocarbamato, amidas de tiocarbamato, éteres tiocarbámicos, tiocarbamatos acoplados a alquileno, y disulfuros de bis(S-alquilditiocarbamilo).

50 Los compuestos que contienen ditiocarbamato se pueden preparar por reacción de un ácido o sal de ditiocarbamato con un compuesto insaturado. Los compuestos que contienen ditiocarbamato también se pueden preparar por reacción simultánea con una amina, disulfuro de carbono y un compuesto insaturado. Generalmente, la reacción se produce a una temperatura de 25 °C a 125 °C. Los documentos de Patente de Estados Unidos con números 4.758.362 y 4.997.969 describen compuestos de ditiocarbamato y métodos para prepararlos.

60 Algunos ejemplos de olefinas adecuadas que se pueden sulfurar para formar una olefinas sulfuradas incluyen propileno, butileno, isobutileno, penteno, hexeno, hepteno, octano, noneno, deceno, undeceno, dodeceno, undecilo, trideceno, tetradeceno, pentadeceno, hexadeceno, heptadeceno, octadeceno, octadecenona, nonodeceno, eicoseno o mezclas de las mismas. En una realización, son olefinas especialmente útiles hexadeceno, heptadeceno, octadeceno, octadecenona, nonodeceno, eicoseno o mezclas de las mismas y sus dímeros, trímeros y tetrámeros. Alternativamente, la olefina puede ser un aducto de Diels-Alder de un dieno tal como 1,3-butadieno y un éster insaturado, tal como, acrilato de butilo.

65

Otra clase de olefina sulfurada incluye ácidos grasos y sus ésteres. Los ácidos grasos a menudo se obtienen a partir de aceite vegetal o aceite animal y contienen por lo general de 4 a 22 átomos de carbono. Algunos ejemplos de ácidos grasos adecuados y sus ésteres incluyen triglicéridos, ácido oleico, ácido linoleico, ácido palmitoleico o mezclas de los mismos. A menudo, los ácidos grasos se obtienen a partir de aceite de manteca de cerdo, aceite de sebo, aceite de cacahuete, aceite de soja, aceite de semilla de algodón, aceite de semilla de girasol o mezclas de los mismos. En una realización, los ácidos grasos y/o ésteres se mezclan con olefinas tales como alfa-olefinas, por ejemplo, 1-hexadeceno.

En una realización alternativa, el agente antidesgaste sin ceniza (que también se puede describir como un modificador de fricción) puede ser un monoéster de un poliol y un ácido carboxílico alifático, a menudo un ácido que contiene de 12 a 24 átomos de carbono. A menudo, el monoéster de un poliol y un ácido carboxílico alifático está en forma de una mezcla con un aceite de girasol o similar, que puede estar presente en la mezcla de agente antidesgaste sin ceniza incluye de un 5 a un 95, o en otras realizaciones de un 10 a un 90, o de un 20 a un 85, o de un 20 a un 80 por ciento en peso de dicha mezcla. Los ácidos carboxílicos alifáticos (especialmente un ácido monocarboxílico) que forman los ésteres son los ácidos que contienen por lo general de 12 a 24 o de 14 a 20 átomos de carbono. Algunos ejemplos de ácidos carboxílicos incluyen ácido dodecanoico, ácido esteárico, ácido láurico, ácido behénico, y ácido oleico.

Los polioles incluyen dioles, trioles, y alcoholes con mayor número de grupos OH alcohólicos. Los alcoholes polihídricos incluyen etilenglicoles, incluyendo di, tri y tetraetilenglicoles: propilenglicoles, incluyendo di, tri y tetrapropilenglicoles; glicerol; butanodiol: hexanodiol; sorbitol; arabitol; manitol; sacarosa; fructosa; glucosa; ciclohexanodiol; eritritol; y pentaeritritoles, incluyendo di y tripentaeritritol. A menudo, el poliol es dietilenglicol, trietilenglicol, glicerol, sorbitol, pentaeritritol o dipentaeritritol.

El monoéster disponible en el mercado conocido como "monooleato de glicerol" se cree que incluye un  $60 \pm 5$  por ciento en peso de la especie química monooleato de glicerol, junto con un  $35 \pm 5$  por ciento en peso de dioleato de glicerol, y menos de un 5 por ciento en peso de trioleato y ácido oleico. La cantidad de los monoésteres descritos anteriormente se calcula basándose en la cantidad real corregida de monoéster de poliol presente en cualquiera de tales mezclas.

#### Modificadores de la viscosidad

Los modificadores de la viscosidad distintos que el polímero (a) de la invención, incluyen copolímeros hidrogenados de estireno-butadieno, copolímeros de etileno-propileno, poliisobutenos, copolímeros hidrogenados de estireno-isopreno, copolímeros hidrogenados de isopreno, polimetacrilatos, poliacrilatos, polialquilestirenos, copolímeros de dieno conjugado con alquilarilo, poliolefinas, copolímeros de ésteres de anhídrido maleico-estireno. Los polímeros de poli(met)acrilato convencionales pueden derivar de monómeros básicamente iguales que los definidos para los brazos poliméricos. Sin embargo, el poli(met)acrilato convencional está generalmente exento de un grupo funcional seleccionado entre un halógeno, un grupo -O-N= y un grupo -S-C(=S)-. En una realización, el polímero de la invención se mezcla con un modificador de la viscosidad convencional.

El modificador de la viscosidad distinto del polímero (a) de la invención puede estar presente de un 0 % en peso a un 15 % en peso, o de un 0,01 a un 12 % en peso, o de un 0,05 a un 10 % en peso, o de un 0,075 a un 8 % en peso de la composición lubricante.

#### Agentes de presión extrema

Los agentes de presión extrema (EP) que son solubles en el aceite incluyen agentes EP que contienen azufre y cloroazufre, agentes EP de hidrocarburo clorado, y agentes EP de fósforo. Algunos ejemplos de tales agentes EP incluyen cera clorada; sulfuros y polisulfuros orgánicos tales como disulfuro de dibencilo, disulfuro de bis-(clorobencilo), tetrasulfuro de dibutilo, éster de metilo sulfurado de ácido oleico, alquilfenol sulfurado, dipenteno sulfurado, terpeno sulfurado, y aductos de Diels-Alder sulfurados; hidrocarburos fosfosulfurados tales como el producto de reacción de sulfuro de fósforo con trementina u oleato de metilo; ésteres de fósforo tales como los fosfitos de dihidrocarburo y trihidrocarburo, por ejemplo, fosfito de dibutilo, fosfito de diheptilo, fosfito de dicitlohexilo, fosfito de pentilfenilo; fosfito de dipentilfenilo, fosfito de tridecilo, fosfito de diestearilo y fosfito de fenol sustituido con polipropileno; tiocarbamatos metálicos tales como dioctilditiocarbamato de cinc y heptilfenol diácido de bario; sales de amina de ácidos alquil y dialquilsulfónicos, incluyendo, por ejemplo, la sal de amina del producto de reacción de un ácido dialquilditiocarbámico con óxido de propileno; y mezclas de los mismos.

#### Otros aditivos

Otros aditivos de rendimiento tales como inhibidores de corrosión incluyen los que se describen en los párrafos 5 a 8 del documento de Solicitud de Patente de Estados Unidos US05/038319 (presentado el 25 de octubre de 2004 por McAtee y Boyer como inventores nombrados), octanoato de octilamina, productos de condensación de ácido o anhídrido dodecenil succínico y un ácido graso tal como ácido oleico con una poliamina. En una realización, los inhibidores de corrosión incluyen el inhibidor de corrosión Synalox®. El inhibidor de corrosión Synalox® es por lo

general un homopolímero o copolímero de óxido de propileno. El inhibidor de corrosión Synalox® se describe con mayor detalle en el folleto de producto n.º 118-01453-0702 AMS, publicado por The Dow Chemical Company. El folleto del producto se titula "SYNALOX Lubricants, High-Performance Polyglycols for Demanding Applications".

5 Desactivadores de metales incluyendo derivados de benzotriazoles (por lo general toliltriazol), derivados de dimercaptotriazol, 1,2,4-triazoles, benzoimidazoles, 2-alquilditiobenzoimidazoles, o 2-alquilditiobenzotriazoles; inhibidores de espuma incluyendo copolímeros de acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo y opcionalmente acetato de vinilo; demulsificadores incluyendo fosfatos de trialquilo, polietilenglicoles, óxidos de polietileno, óxidos de polipropileno y polímeros de (óxido de etileno-óxido de propileno); inhibidores del punto de fluidez incluyendo ésteres de anhídrido maleico-estireno, polimetacrilatos, poliácridatos o poliácridamidas.

También se pueden usar en la composición lubricante modificadores de fricción que incluyen derivados de ácidos grasos tales como aminas, ésteres, epóxidos, imidazolininas grasas, productos de condensación de ácidos carboxílicos y polialquileno-poliaminas y sales de amina de ácidos alquilfosfóricos, tartratos de alquilo grasos (por lo general tartratos de dialquilo grasos), alquil tartrimidinas grasas, alquil tartramidas grasas (por lo general dialquil tartramidas grasas). Los modificadores de fricción también pueden incluir materiales tales como compuestos grasos sulfurados y olefinas, dialquilditiofosfatos de molibdeno, ditiocarbamatos de molibdeno, aceite de girasol o monoéster de un poliol y un ácido carboxílico alifático (varios de estos modificadores de fricción se han descrito anteriormente como antioxidantes o como agentes antidesgaste). Los modificadores de fricción pueden estar presentes en intervalos que incluyen de un 0 % en peso a un 10 % en peso o de un 0,1 % en peso a un 8 % en peso o de un 1 % en peso a un 5 % en peso de la composición lubricante.

#### Aplicación industrial

25 El método de la invención es útil para lubricar un motor de combustión interna (para la lubricación del cárter).

El motor de combustión interna puede ser un motor de combustión interna de 2 tiempos o 4 tiempos y puede tener o no tener depósito lubricado.

30 En una realización, el motor de combustión interna puede ser un motor de combustible diesel, un motor de combustible de gasolina, un motor de combustible de gas natural o un motor de combustible mixto de gasolina/alcohol. En una realización, el motor de combustión interna es un motor de combustible diesel y en otra realización un motor de combustible de gasolina. Los motores de combustión interna incluyen motores diesel marinos, motores de pistón de aviación, motores diesel de baja carga, y motores de automóviles y camiones.

35 En una realización, el motor de combustión interna comprende un cárter, un engranaje y un embrague húmedo. Opcionalmente, el motor de combustión interna comprende además una transmisión manual o automática. En una realización, el engranaje es de una caja de cambios.

40 Como se usa en el presente documento, el experto en la materia conoce que la expresión "embrague húmedo" significa el que contiene una placa o placas de embrague que están bañadas o pulverizadas por un lubricante, por ejemplo, las de la transmisión, y el aceite lubricante entra entre la placa o placas.

45 En una realización, el motor de combustión interna tiene un depósito de aceite común que suministra la misma composición lubricante al cárter y al menos uno del engranaje y el embrague húmedo. En ciertas realizaciones, la composición lubricante se suministra al cárter y al engranaje (o una multiplicidad de engranajes), o al cárter y al embrague húmedo, o al cárter y tanto al engranaje (o engranajes) como al embrague húmedo.

50 En una realización, el motor de combustión interna es un motor de 4 tiempos. En una realización, el motor de combustión interna también se denomina genéricamente motor pequeño.

El motor pequeño tiene, en una realización, una salida de potencia de 2,24 a 18,64 kW (3 a 25 caballos de vapor (CV)), en otra realización de 2,98 a 4,53 kW (4 a 6 CV) y en otra realización exhibe un desplazamiento de 100 o 200 cm<sup>3</sup>. Algunos ejemplos de motores pequeños incluyen los de las herramientas del hogar/jardín tales como cortacéspedes, cortasetos o motosierras.

55 En una realización, el motor de combustión interna tiene una capacidad de hasta 3500 cm<sup>3</sup> de desplazamiento, en otra realización hasta 2500 cm<sup>3</sup> de desplazamiento y en otra realización hasta 2000 cm<sup>3</sup> de desplazamiento. Algunos ejemplos de motores de combustión interna adecuados con una capacidad hasta 2500 cm<sup>3</sup> de desplazamiento incluyen motocicletas, motos de nieve, motos acuáticas, motocicletas de cuatro ruedas, o vehículos todoterreno. En una realización, el motor de combustión interna es un tractor u otro vehículo agrícola tal como una cosechadora combinada.

65 En una realización, el motor de combustión interna no es un tractor ni otro vehículo agrícola. En otra realización, el motor de combustión interna no tiene un embrague húmedo, es decir, un sistema que separa el motor de la

transmisión tal como una transmisión de un vehículo automóvil. En otra realización, el motor de combustión interna no es adecuado para su uso con un combustible diesel.

5 En una realización, el motor de combustión interna es adecuado para motocicletas, por ejemplo, motocicletas con un motor de combustión interna de 4 tiempos.

10 En diferentes realizaciones, la composición lubricante comprende un lubricante para un motor de combustión interna con un grado de viscosidad SAE de XW-Y, en el que X es un número entero de 0 a 20 e Y es un número entero de 20 a 50.

10 En varias realizaciones, X es un número entero elegido entre 0, 5, 10, 15 o 20; e Y es un número entero elegido entre 20, 25, 30, 35, 40, 45 o 50.

15 La composición lubricante para un motor de combustión interna puede ser adecuada para cualquier lubricante de motor independientemente del contenido de azufre, fósforo o ceniza sulfatada (ASTM D-874). El contenido de azufre del lubricante de aceite de motor puede ser un 1 % en peso o menos, o un 0,8 % en peso o menos, o un 0,5 % en peso o menos, o un 0,3 % en peso o menos. En una realización el contenido de azufre puede ser de un 0,1 % en peso a un 0,5 % en peso. El contenido de fósforo puede ser un 0,2 % en peso o menos, o un 0,1 % en peso o menos, o un 0,085 % en peso o menos, o un incluso 0,06 % en peso o menos, un 0,055 % en peso o menos, o un 0,05 % en peso o menos. En diferentes realizaciones, el contenido de fósforo puede ser de un 0,01 % en peso a un 0,075 % en peso, o de un 0,01 % en peso a un 0,06 % en peso. El contenido total de ceniza sulfatada puede ser un 2 % en peso o menos, o un 1,5 % en peso o menos, o un 1,1 % en peso o menos, o un 1 % en peso o menos, o un 0,8 % en peso o menos, o un 0,5 % en peso o menos. En una realización, el contenido de ceniza sulfatada puede ser de un 0,1 % en peso a un 0,5 % en peso.

25 En una realización, la composición lubricante comprende un aceite de motor, en la que la composición lubricante tiene (i) un contenido de azufre de un 0,5 % en peso o menos, (ii) un contenido de fósforo de un 0,1 % en peso o menos, y (iii) un contenido de ceniza sulfatada de un 1,5 % en peso o menos.

30 En una realización, la composición lubricante es adecuada para un motor de combustión interna diesel marino de 2 tiempos o 4 tiempos. En una realización, el motor de combustión diesel marino es un motor de 2 tiempos. El polímero de la invención se puede añadir a una composición lubricante de diesel marino de un 0,01 a un 15 % en peso, o de un 0,05 a un 10 % en peso, o de un 0,1 a un 5 % en peso.

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

### Ejemplos

40 Para cada componente químico usado en los siguientes ejemplos, la cantidad presentada excluye cualquier disolvente o aceite diluyente, que pueda estar presente en el material comercial (es decir, cada componente químico está presente en una base activa).

45 Ejemplo Preparativo 1 (Prep 1). Un vaso equipado con un puerto de entrada de nitrógeno que fluye a 28,3 l/h, un agitador mecánico de velocidad media, un termopar y un condensador enfriado con agua se carga con 80 g de metacrilato de alquilo C<sub>12-15</sub>, 20 g de metacrilato de metilo, 0,55 g de Trigonox™-21 (iniciador), 4,07 g de éster de dodecilo del ácido 2-dodecilsulfanilcarbonilsulfanil-2-metil-propiónico (agente de transferencia de cadena) y 48,2 g de aceite. Los contenidos del vaso se agitan en una manta de nitrógeno durante 20 minutos para asegurar suficiente mezcla. El flujo de nitrógeno se reduce a 14,2 l/h y la mezcla se deja que se caliente a 90 °C durante 3 horas. Se añaden 6,05 g de dimetacrilato de etilenglicol al vaso y la mezcla se agita a 90 °C durante un período adicional de 3 horas. El producto resultante es una mezcla de polímeros y se enfría a continuación a temperatura ambiente. La fracción de producto principal se caracteriza porque tiene un peso molecular promedio en peso de 283.300 g/mol y tiene un peso molecular promedio en número de 215.900 g/mol. Se cree que el polímero tiene al menos al menos 9 brazos poliméricos (que contienen un 80 % en peso de metacrilato de alquilo C<sub>12-15</sub>, un 20 % en peso de metacrilato de metilo) y la conversión a polímero en estrella es un 72 %, con un 28 % de cadenas de polímero lineal sin acoplar.

60 Ejemplo Preparativo 2 (Prep 2). El proceso para preparar Prep 2 es similar al de Prep 1 anterior, excepto porque las cantidades de reactivos son las que siguen a continuación: 0,63 g de agente de transferencia de cadena, 0,11 g de iniciador, 68,8 g de metacrilato de alquilo C<sub>12-15</sub>, 11,2 g de metacrilato de metilo, 1,58 g de dimetacrilato de etilenglicol. El polímero resultante tiene un peso molecular promedio en peso de 407.600, y un peso molecular promedio en número de 289.900. Se cree que el polímero en estrella tiene al menos 5 brazos, y la conversión a polímero en estrella es un 70 %, con un 30 % de cadenas de polímero lineal sin acoplar.

65 Ejemplo Preparativo 3 (Prep 3). El proceso para preparar Prep 3 es similar al de Prep 1 anterior, excepto porque las cantidades de reactivos son las que siguen a continuación: 0,71 g de agente de transferencia de cadena, 0,14 g de iniciador, 80 g de metacrilato de alquilo C<sub>12-15</sub>, 20 g de metacrilato de metilo, 1,59 g de dimetacrilato de etilenglicol.

## ES 2 601 428 T3

El polímero resultante tiene un peso molecular promedio en peso de 696.100, y un peso molecular promedio en número de 814.600. Se cree que el polímero en estrella tiene al menos 6 brazos, y la conversión a polímero en estrella es un 40 %, con un 60 % de cadenas de polímero lineal sin acoplar.

5 La composición lubricante 1 (LC1) contiene un 6 % en peso del polímero de Prep 1, un 1,4 % en peso de dispersante, un 0,6 % en peso de detergente de sulfonato con TBN de 300, un 1 % en peso de fenato con TBN de 255, un 0,2 % en peso de inhibidor del punto de fluidez de poliacrilato, un 2 % en peso de otros aditivos (incluyendo agentes antidesgaste y agentes antiespumantes) y el resto hasta un 100 % en peso es aceite base. LC1 tiene un grado de viscosidad de 10W-40.

10 La composición lubricante comparativa 1 (CLC1) es básicamente la misma que LC1, excepto porque el polímero de Prep 1 se reemplaza con un 12 % en peso de un polimetacrilato lineal disponible en el mercado. La cantidad de aceite base se modifica de forma correspondiente en vista de las cantidades aumentadas de polímero. CLC1 tiene un grado de viscosidad de 10W-40.

15 Las composiciones lubricantes LC1 y CLC1 se evalúan para determinar la viscosidad cinética a 100 °C (usando el método de la norma ASTM D445) antes y después de someter las composiciones lubricantes a un ensayo de cizalladura de cojinete cónico KRL a 80 °C durante 4 horas. Las composiciones lubricantes también se evalúan para las propiedades de arranque en frío a -25 °C (usando la norma ASTM D5293) y las propiedades de alta cizalladura a alta temperatura (HTHS) (usando la norma CEC-L-36-A-90). Los resultados obtenidos son los siguientes:

20

Ensayo	LC1	CLC1
Viscosidad cinética a 100 °C (antes de ensayo de cizalladura)	12,17	12,44
Viscosidad cinética a 100 °C (después de ensayo de cizalladura)	11,02	11,49
Pérdida de viscosidad durante el ensayo (mm <sup>2</sup> /s)	1,15	0,95
Pérdida de viscosidad (%)	9,45	7,64
Propiedades de arranque en frío a -25 °C	6320	4410
HTHS	3,51	4,1

25 La composición lubricante 2 (LC2) contiene un 2,9 % en peso del polímero de Prep 1, un 0,9 % en peso de detergentes con exceso de basicidad con TBN de 300 TBN, un 3 % en peso de dispersantes de succinimida, un 0,2 % en peso de un inhibidor del punto de fluidez de poliacrilato, y 1,8 % en peso de otros aditivos (incluyendo agentes antidesgaste y antioxidantes). LC2 tiene un grado de viscosidad de 0W-20. LC2 tiene una viscosidad cinética a 100 °C de 8,13 mm<sup>2</sup>/s, unas propiedades de arranque en frío a -35 °C (usando la norma ASTM D5293) de 6180, y unas propiedades de alta cizalladura a alta temperatura (HTHS) (usando la norma CEC-L-36-A-90) de 2,60.

30 La composición lubricante 3 (LC3) contiene un 2,9 % en peso del polímero de Prep 2, un 2,6 % en peso de dispersantes, un 0,9 % en peso de detergentes con exceso de basicidad, un 0,3 % en peso de inhibidor del punto de fluidez de poliacrilato, un 2,5 % en peso de otros aditivos y el resto es aceite base. LC3 se evalúa a continuación en una diversidad de ensayos. Los ensayos incluyen las propiedades de alta cizalladura alta temperatura usando el método D4683 de la norma ASTM (resultado obtenido: 3,19); y las propiedades de arranque en frío usando el método D5293 de la norma ASTM a -30 °C (resultado obtenido: 6059 mm<sup>2</sup>/s). LC3 también se evalúa usando el ensayo de cizalladura Orbahn (ASTM D6278). Los resultados obtenidos incluyen una viscosidad de ensayo final de 10,09 mm<sup>2</sup>/s, una pérdida de viscosidad (%) de 8,69, y una estabilidad de cizalladura de 16,0.

40 La composición lubricante 4 (LC4) es básicamente la misma que LC3, excepto porque el polímero usado es de Prep 3 con un 2,3 % en peso, y la cantidad de aceite base se modifica de forma correspondiente. LC4 se evalúa a continuación en una diversidad de ensayos. Los ensayos incluyen las propiedades de alta cizalladura alta temperatura usando el método D4683 de la norma ASTM (resultado obtenido: 3,16); y las propiedades de arranque en frío usando el método D5293 de la norma ASTM a -25 °C (resultado obtenido: 2751 mm<sup>2</sup>/s). LC4 también se evalúa usando el ensayo de cizalladura Orbahn (ASTM D6278). Los resultados obtenidos incluyen una viscosidad de ensayo final de 9,13 mm<sup>2</sup>/s, una pérdida de viscosidad (%) de 12,21, y una estabilidad que cizalladura de 23,7.

45 Como se usa en el presente documento, la expresión "sustituyente de hidrocarbilo" o "grupo hidrocarbilo" se usa en su sentido habitual, que conocen 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 carácter predominante de hidrocarburo.

50 Algunos ejemplos de grupos hidrocarbilo incluyen:

- (i) sustituyentes de hidrocarburo, es decir, sustituyentes alifáticos (por ejemplo, alquilo o alquenilo), alicíclicos (por ejemplo, cicloalquilo, cicloalquenilo), y sustituyentes aromáticos sustituidos con sustituyentes aromáticos, alifáticos, y alicíclicos, así como sustituyentes cíclicos, en los que el anillo se completa con otra parte la molécula

(por ejemplo, dos sustituyentes juntos forman un anillo);

(ii) sustituyentes de hidrocarburo sustituido, es decir, sustituyentes que contienen grupos no hidrocarburo que, en el contexto de la presente invención, no alteran la naturaleza predominante de hidrocarburo del sustituyente (por ejemplo, halo (especialmente cloro y fluoro), hidroxilo, alcoxi, mercapto, alquilmercapto, nitro, nitroso, y sulfoxi);

5 (iii) heterosustituyentes, es decir, sustituyentes que, aunque tienen un carácter predominante de hidrocarburo, en el contexto de la presente invención, contienen átomos distintos al carbono en un anillo o una cadena compuesta de otro modo por átomos de carbono. Algunos heteroátomos incluyen azufre, oxígeno, nitrógeno, e incluyen sustituyentes tales como piridilo, furilo, tienilo e imidazolilo. En general, estarán presentes no más de dos, preferentemente no más de un sustituyente no hidrocarburo por cada diez átomos de carbono en el grupo  
10 hidrocarbilo; por lo general, no habrá ningún sustituyente no hidrocarburo en el grupo hidrocarbilo.

Se conoce que algunos de los materiales descritos anteriormente pueden interactuar en la formulación final, de modo que los componentes de la formulación final pueden ser diferentes de los que se añaden inicialmente. Los  
15 productos formados de ese modo, incluyendo los productos formados tras emplear la composición lubricante de la presente invención en su uso destinado, pueden no ser susceptibles de fácil descripción. No obstante, la totalidad de tales modificaciones y productos de reacción se incluyen dentro del alcance de la presente invención; la presente invención incluye la composición lubricante preparada por mezcla de los componentes descritos anteriormente.

A menos que se indique otra cosa, se debería interpretar que cada composición o compuesto químico al que se  
20 hace referencia en el presente documento es material de calidad comercial que puede contener isómeros, productos secundarios, derivados, y otros materiales que se entiende que están presentes normalmente en la calidad comercial. Sin embargo, la cantidad de cada componente químico está presente excluyendo cualquier disolvente o aceite diluyente, que puede estar presente habitualmente en la calidad comercial, a menos que se indique otra cosa.

25 Aunque se ha explicado la invención con respecto a sus diversas realizaciones, se ha de entender que serán evidentes diversas modificaciones de las mismas para los expertos en la materia tras la lectura de la memoria descriptiva. Por lo tanto, se ha de entender que la invención que se desvela en el presente documento pretende abarcar tales modificaciones como dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

## REIVINDICACIONES

## 1. Una composición lubricante que comprende:

- 5 (a) de un 0,001 % en peso a un 15 % en peso de un polímero con estructura radial o en estrella, en la que el polímero tiene brazos poliméricos que están unidos químicamente a una parte central, en la que el polímero es un polimetacrilato derivado de una composición de monómeros que comprende:
- 10 (i) de un 50 % en peso a un 100 % en peso de un metacrilato de alquilo, en la que el grupo alquilo del metacrilato tiene de 10 a 20, o de 12 a 15 átomos de carbono;
- (ii) de un 0 % en peso a un 40 % en peso de un metacrilato de alquilo, en la que el grupo alquilo del metacrilato tiene 1 a 9 átomos de carbono; y
- (iii) de un 0 % en peso a un 10 % en peso de un monómero que contiene nitrógeno,
- 15 en la que la parte central es un monómero (met)acrílico polivalente, oligómero, polímero o copolímero del mismo; y en la que el polímero se obtiene a partir de procesos de polimerización RAFT o ATRP;
- (b) de un 0,1 % en peso a un 15 % en peso de un detergente con exceso de basicidad, en la que el detergente con exceso de basicidad comprende fenatos, sulfonatos, salixaratos, carboxilatos, ácidos de fósforo con exceso de basicidad, alquilfenoles, compuestos de alquilfenol acoplados a azufre con exceso de basicidad o detergentes de saligenina;
- 20 (c) de un 0,1 % en peso a un 25 % en peso de un dispersante, en la que el dispersante comprende un dispersante de succinimida, un dispersante de Mannich, un dispersante que contiene éster, un producto de condensación de un agente de acilación monocarboxílico de hidrocarbilo graso o poliisobutileno con una amina o amoniaco, un dispersante de alquilaminofenol, un dispersante de hidrocarbílamina, un dispersante de poliéter, o un dispersante de polieteramina; y
- 25 (d) de un 45 % en peso a un 99,7 % en peso de un aceite de viscosidad lubricante.
- 30 2. La composición lubricante de la reivindicación 1, en la que el polímero contiene un 20 % en peso o más, o más de un 50 % en peso, o un 55 % en peso o más, o un 70 % en peso o más, o un 95 % en peso o más de un monómero de monovinilo.
- 35 3. La composición lubricante de cualquier reivindicación precedente 1 a 2, en la que el polímero tiene un peso molecular promedio en peso de 100.000 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.
- 40 4. La composición lubricante de cualquier reivindicación precedente 1 a 3, en la que el polímero comprende brazos con arquitectura aleatoria, cónica, en dibloque, tribloque, o multibloque.
5. La composición lubricante de cualquier reivindicación precedente 1 a 4, en la que el polímero está presente de un 0,01 a un 12 % en peso, o de un 0,075 a un 8 % en peso de la composición lubricante.
- 45 6. La composición lubricante de cualquier reivindicación precedente 1 a 5, en la que el detergente con exceso de basicidad comprende uno o más de salixaratos, fenatos, sulfonatos o salicilatos.
7. La composición lubricante de cualquier reivindicación precedente 1 a 6, en la que el dispersante comprende uno o más dispersantes de succinimida.
- 50 8. La composición lubricante de cualquier reivindicación precedente 1 a 7 que comprende además un agente antidesgaste de dialquilditiofosfato metálico.
9. La composición lubricante de cualquier reivindicación precedente 1 a 8 que comprende además un antioxidante seleccionado entre el grupo que consiste en olefinas sulfuradas, difenilaminas alquiladas, fenoles impedidos, compuestos de molibdeno y mezclas de los mismos.
- 55 10. La composición lubricante de cualquier reivindicación precedente 1 a 9, en la que la composición lubricante tiene (i) un contenido de azufre de un 0,5 % en peso o menos, (ii) un contenido de fósforo de un 0,1 % en peso o menos, y (iii) un contenido de ceniza sulfatada de un 1,5 % en peso o menos.
- 60 11. La composición lubricante de cualquier reivindicación precedente 1 a 10, en la que la composición lubricante tiene un grado de viscosidad SAE de XW-Y, donde X es un número entero de 0 a 20 e Y es un número entero de 20 a 50.
- 65 12. Un método para lubricar un motor de combustión interna que comprende suministrar al motor de combustión interna una composición lubricante, en el que la composición lubricante comprende:

(a) de un 0,001 % en peso a un 15 % en peso de un polímero con estructura radial o en estrella, en la que el polímero tiene brazos poliméricos que están unidos químicamente a una parte central, en la que el polímero es el polímero es un polimetacrilato derivado de una composición de monómeros que comprende:

- 5
- (i) de un 50 % en peso a un 100 % en peso de un metacrilato de alquilo, en la que el grupo alquilo del metacrilato tiene de 10 a 20, o de 12 a 15 átomos de carbono;
  - (ii) de un 0 % en peso a un 40 % en peso de un metacrilato de alquilo, en la que el grupo alquilo del metacrilato tiene 1 a 9 átomos de carbono; y
  - 10 (iii) de un 0 % en peso a un 10 % en peso de un monómero que contiene nitrógeno,

en la que la parte central es un monómero (met)acrílico polivalente, oligómero, polímero o copolímero del mismo; y

- 15
- (b) de un 0,1 % en peso a un 15 % en peso de un detergente con exceso de basicidad, en la que el detergente con exceso de basicidad comprende fenatos, sulfonatos, salixaratos, carboxilatos, ácidos de fósforo con exceso de basicidad, alquilfenoles, compuestos de alquilfenol acoplados a azufre con exceso de basicidad o detergentes de saligenina;
  - 20 (c) de un 0,1 % en peso a un 25 % en peso de un dispersante, en la que el dispersante comprende un dispersante de succinimida, un dispersante de Mannich, un dispersante que contiene éster, un producto de condensación de un agente de acilación monocarboxílico de hidrocarbilo graso o poliisobutileno con una amina o amoniaco, un dispersante de alquilaminofenol, un dispersante de hidrocarbílamina, un dispersante de poliéter, o un dispersante de polieteramina; y
  - (d) un aceite de viscosidad lubricante.