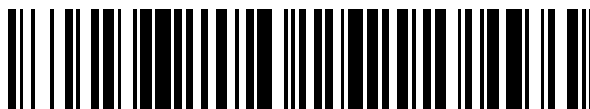


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 662 016**

51 Int. Cl.:

C10M 169/04 (2006.01)
C10N 20/02 (2006.01)
C10N 20/04 (2006.01)
C10N 30/02 (2006.01)
C10N 40/25 (2006.01)
C10N 70/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2014** **E 14198275 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018** **EP 2891704**

54 Título: **Concentrados de agente mejorador del índice de viscosidad para lubricar composiciones de aceite**

30 Prioridad:

02.01.2014 US 201414146035
22.10.2014 US 201414520424

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.04.2018

73 Titular/es:

INFINEUM INTERNATIONAL LIMITED (100.0%)
P.O. Box 1, Milton Hill Abingdon
Oxfordshire OX13 6BB, GB

72 Inventor/es:

BERTRAM, RICHARD DAVID;
BRIGGS, STUART;
TARIBAGIL, RAJIV;
GOLDMINTS, ISABELLA;
BARBOIU, BOGDAN y
SCOTT, ROBIN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 662 016 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

Concentrados de agente mejorador del índice de viscosidad para lubricar composiciones de aceite

Campo de la invención

- 5 La invención está dirigida a concentrados de agente mejorador del índice de viscosidad que contienen un polímero mejorador del índice de viscosidad en aceite diluyente. Más específicamente, la presente invención está dirigida a concentrados de copolímeros de dos o tres bloques lineales.

Antecedentes de la invención

- 10 Los aceites lubricantes para su uso en aceites de motor de cárter contienen componentes que se utilizan para mejorar el rendimiento viscométrico del aceite de motor, es decir, para proporcionar aceites multigrado tal como SAE 5W-30, 10W-30 y 10W-40. Estos agentes mejoradores del rendimiento de la viscosidad, comúnmente denominados agentes mejoradores del índice de viscosidad (IV) incluyen copolímeros de olefina, polimetacrilatos, copolímeros lineales y en estrella de bloque de areno/ dieno hidrogenado y polímeros estrella de isopreno hidrogenados.

- 15 Los agentes mejoradores de IV se suministran comúnmente a los mezcladores de aceite lubricante como un concentrado en el que el polímero mejorador de IV se diluye en aceite para permitir, entre otras cosas, una disolución más fácil del agente mejorador de IV en el aceite base. Un concentrado de agente mejorador de IV típico contiene convencionalmente solo aproximadamente 3 o 4% en masa de polímero activo, siendo el resto aceite diluyente. Un aceite lubricante de cárter multigrado formulado típico, dependiendo de la eficacia de espesamiento (TE) del polímero, puede requerir tanto como un 3% en masa de polímero activo mejorador de IV. Un concentrado de aditivos que proporciona esta cantidad de polímero puede introducir hasta 20% en masa, en base a la masa total del lubricante acabado, de aceite diluyente. Como la industria de aditivos es altamente competitiva desde el punto de vista de los precios, y el aceite diluyente representa uno de los mayores costos de materia prima para los fabricantes de aditivos, los concentrados de agentes mejoradores de IV generalmente contienen el aceite menos costoso capaz de proporcionar características de manipulación adecuadas; usualmente un aceite disolvente neutro (SN) 100 o SN 150 del Grupo 1.

- 25 Ha habido una demanda continua de composiciones de aceite lubricante que proporcionen una economía de combustible mejorada y un rendimiento viscométrico a baja temperatura. Se han realizado muchos esfuerzos a este respecto para seleccionar la mezcla de aceite base o material base adecuada cuando se formula el lubricante. Como concentrados de agentes mejoradores de IV convencionales, introducen grandes cantidades de aceite diluyente, particularmente el aceite diluyente del Grupo I, en el lubricante terminado, el formulador de lubricante final ha necesitado agregar una cantidad de aceite de material base de calidad relativamente alta, como fluido corrector, para asegurar el rendimiento viscométrico a baja temperatura del lubricante terminado que permanece dentro de las especificaciones. Anteriormente, se sugirió que este problema podría abordarse utilizando un aceite diluyente de mayor calidad, tal como un aceite diluyente del Grupo II, y particularmente del Grupo III.

- 35 Se ha encontrado que los agentes mejoradores de IV de copolímeros d lineales e bloque de areno/dieno hidrogenado proporcionan un rendimiento excelente en términos de eficiencia de espesamiento (TE) y rendimiento del índice de estabilidad al corte (SSI) en comparación con agentes mejoradores de VI de copolímero de olefina (OCP) y polimetacrilato (PMA). Además, se ha encontrado que los agentes mejoradores de IV del copolímero lineales de bloques de areno/dieno hidrogenado proporcionan propiedades de dispersión de hollín, que son particularmente ventajosas cuando el agente mejorador de IV se usa para formular una composición de aceite lubricante para su uso en motores que generan grandes cantidades de hollín, como en los motores diesel de servicio pesado (HDD), particularmente los motores diesel de servicio pesado equipados con sistemas de recirculación de gases de escape (EGR).

- 45 Sin embargo, se encontró que en los aceites diluyentes del Grupo II y particularmente del Grupo III, que tienen contenidos de saturados superiores al 90% en masa, los copolímeros lineales de bloques de areno/ dieno hidrogenado solo pueden disolverse a alta temperatura, y que incluso cuando se disuelven a alta temperatura, la cantidad de dichos polímeros que podrían disolverse para formar un concentrado de agente mejorador de IV estable permanecía baja (por ejemplo, un máximo de 3 a 5% en masa)

- 50 A medida que los estándares de desempeño del aceite lubricante se han vuelto más estrictos, ha habido una necesidad continua de identificar componentes capaces de mejorar el desempeño general del lubricante. Por lo tanto, sería ventajoso poder proporcionar un concentrado de agente mejorador de IV de copolímero lineal de bloque de areno/dieno hidrogenado en el aceite diluyente de Grupo II o Grupo III que entregue el polímero al lubricante terminado en la forma más concentrada posible, preferiblemente un concentrado que pueda formarse en condiciones de fabricación estándar (sin calentamiento por encima de 140°C) para producir un concentrado de agente mejorador de IV cinéticamente estable, minimizando así la cantidad de aceite diluyente asociado introducido simultáneamente en el lubricante terminado por el concentrado.

EP 1.486.557 revela un concentrado de agente mejorador de la viscosidad que proporciona desempeño mejorado de la temperatura fría sin el uso de fluidos de corrección. IP. Com. Journal, West Henrietta (2011-10-26), XP013146648,

ISSN: 1533-0001, describe el efecto de los antioxidantes sobre la estabilidad de la viscosidad de los concentrados de agentes mejoradores de índice de viscosidad en diluyentes con bajo contenido de azufre.

Compendio de la invención

La invención se expone en el conjunto de reivindicaciones adjuntas.

- 5 La presente invención está dirigida a concentrados de copolímeros lineales de dos o tres bloques que comprenden un bloque de polímero obtenido de a monoalquénil areno covalentemente unido a uno o más bloques de un derivado hidrogenado de un copolímero conjugado obtenido de dieno, disuelto en aceite diluyente que tiene un contenido de saturados de más que 90 % en masa, en donde el tamaño del bloque de monoalquénil areno se controla para proporcionar una disolución optimizada del polímero en el diluyente en condiciones de fabricación convencionales para producir concentrados de agentes mejoradores del índice de viscosidad estables que contienen concentraciones maximizadas de polímero.

Si bien no se desea estar sujeto a ninguna teoría específica, se ha encontrado que cuando los copolímeros de bloque que tienen un bloque obtenido de monoalquénil areno (tal como un bloque obtenido de estireno) covalentemente unido a un bloque de polidieno hidrogenado (tal como un bloque obtenido de isopreno, butadieno o una mezcla de los mismos) se dispersan en aceites diluyentes altamente saturados, los bloques de poliestireno de las cadenas de copolímero de bloque se unen (asocian) para formar micelas que tienen una región desprovista de aceite en el núcleo, rodeada por una capa similar a un cepillo, llamada corona, formada por cadenas polidieno. La formación de micelas parece estar impulsada principalmente por una interacción desfavorable (incompatibilidad) entre los bloques de poliestireno y el aceite diluyente altamente saturado. Esta incompatibilidad también puede dictar ciertos atributos morfológicos, tal como el número de cadenas por micela, que, a su vez, puede influir en la densidad numérica de las micelas y la eficacia de espesamiento de las cadenas poliméricas asociadas. Un nivel excesivamente alto de incompatibilidad puede evitar la formación de un concentrado cinéticamente estable (un concentrado con el que el rendimiento no está influenciado por la temperatura a la que se almacena o el tiempo en que se almacena el concentrado). Por el contrario, un nivel excesivamente bajo de incompatibilidad puede reducir el grado en que los bloques de poliestireno se unen, y puede tener un impacto adverso en la eficacia de espesamiento del copolímero. Los presentes inventores han descubierto que para proporcionar un concentrado de agente mejorador de IV optimizado, el nivel de incompatibilidad entre los bloques de poliareno del copolímero de bloque y el aceite diluyente altamente saturado seleccionado debe controlarse para que esté dentro de un intervalo óptimo y que el nivel de compatibilidad pueda ser controlado controlando el tamaño del bloque obtenido de monómero de monoalquénil areno.

De acuerdo a un primer aspecto de la invención, se proporciona un concentrado modificador de viscosidad que consiste esencialmente en de 3 a 30 % en masa de un copolímero lineal de dos o tres bloques, en un aceite diluyente seleccionado o mezcla de aceite diluyente, en donde dicho copolímero de dos o tres bloques comprende un primer bloque de polímero obtenidos de monoalquénil areno covalentemente unido a uno o más segundos bloques obtenidos de dieno; dicho aceite diluyente seleccionado o mezcla de aceite diluyente tiene, o tiene en promedio, un contenido de saturados totales de más que 90 % en masa, un índice de viscosidad (IV) de al menos 80, un contenido de azufre de no más que 0,3 % en masa, y en donde dicho primer bloque de dicho copolímero lineal de dos o tres bloques tiene un peso molecular promedio en peso de al menos 4000 daltons y en donde dicho copolímero de dos o tres bloques tiene un valor Δkv_{100} de no más que 0,3, en donde Δkv_{100} es la diferencia, según lo medido a 100°C de acuerdo a ASTM D445 entre kv_{100} de una primera mezcla y una segunda mezcla de 1 % en masa de dicho copolímero de dos o tres bloques en dicho aceite diluyente seleccionado o mezcla de aceite diluyente, donde dicha mezcla se prepara a una temperatura de 60°C que está debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g) de dicho monoalquénil areno y dicha segunda mezcla se prepara a una temperatura de 180°C que está entre la temperatura de transición vítrea del monoalquénil areno material y la temperatura de descomposición de dicho monoalquénil areno.

El aceite diluyente altamente saturado comprende un aceite diluyente con un contenido de saturados totales de más que 90 % en masa. El aceite diluyente tiene un índice de viscosidad (VI) de al menos 80. El aceite diluyente tiene un contenido de azufre de no más que 0,3 % en masa. El aceite diluyente que proporciona el aceite diluyente altamente saturado puede comprender un aceite que tiene el contenido de saturados requerido, o puede comprender una mezcla de aceite diluyente, que tiene en promedio un contenido de saturados totales de más que 90 % en masa.

Dicha mezcla de aceite diluyente también tiene un VI promedio de al menos 80. Dicha mezcla de aceite diluyente también tiene un contenido de azufre de no más que 0,3 % en masa.

Dicho aceite diluyente altamente saturado del primer aspecto comprende un aceite diluyente, o mezcla de aceite diluyente, que tiene, o que tiene en promedio, un contenido de saturados totales de más que 90 % en masa, un índice de viscosidad de al menos 80 y un contenido de azufre de no más que 0,3 % en masa.

El copolímero de bloque lineal como se define en el primer aspecto de la invención es un copolímero lineal de dos o tres bloques. En forma apropiada, el segundo bloque es un derivado hidrogenado de un copolímero de dieno conjugado.

El concentrado modificador de viscosidad, como en el primer aspecto, contiene una concentración de polímero maximizada, de 3% en masa a 30% en masa. El concentrado modificador de viscosidad puede en forma apropiada ser fabricado en condiciones de fabricación estándar, y es estable.

- 5 De manera apropiada, el copolímero lineal de dos o tres bloques es un copolímero de dos bloques hidrogenado que comprende un bloque de poliestireno unido covalentemente a un bloque de polidieno, siendo el bloque de polidieno preferentemente un copolímero aleatorio de isopreno y butadieno.

- 10 En forma apropiada, se proporciona un procedimiento para modificar el índice de viscosidad de una composición de aceite lubricante que comprende una cantidad importante de aceite de viscosidad lubricante, procedimiento que comprende agregar a dicho aceite de viscosidad lubricante una cantidad efectiva del concentrado de polímero del primer aspecto.

Descripción detallada de la invención

Los aceites de viscosidad lubricante útiles como diluyentes de la presente invención tienen un contenido de saturados de al menos 90% en masa y se pueden seleccionar entre aceites lubricantes naturales, aceites lubricantes sintéticos y mezclas de los mismos.

- 15 Los aceites naturales incluyen aceites animales y aceites vegetales (por ejemplo, aceite de ricino, aceite de manteca de cerdo); aceites líquidos de petróleo y aceites minerales hidrorefinados, tratados con disolvente o tratados con ácido de los tipos parafínico, nafténico y parafínico nafténico mixto. Los aceites de viscosidad lubricante obtenidos de carbón o pizarra también sirven como aceites base útiles.

- 20 Los aceites lubricantes sintéticos incluyen aceites de hidrocarburos y aceites de hidrocarburos halo-sustituídos tal como olefinas polimerizadas e interpolimerizadas (por ejemplo, polibutilenos, polipropilenos, copolímeros de propileno-isobutileno, polibutilenos clorados, poli(1-hexanos), poli(1-octenos), poli(1-decenos)); alquilbencenos (por ejemplo, dodecilbencenos, tetradecilbencenos, dinonilbencenos, di(2-etilhexil)bencenos); polifenilos (por ejemplo, bifenilos, terfenilos, polifenoles alquilados); y difenil éteres alquilados y difenilsulfuros alquilados y derivados, análogos y homólogos de los mismos.

- 25 Los polímeros e interpolímeros de óxido de alquileño y sus derivados en los que los grupos hidroxilo terminales se han modificado por esterificación, eterificación, etc., constituyen otra clase de aceites lubricantes sintéticos conocidos. Estos se ejemplifican por polímeros de polioxialquileño preparados por polimerización de óxido de etileno u óxido de propileno, y los éteres de alquilo y arilo de polímeros de polioxialquileño (por ejemplo, éter de metil-poliiso-propilenglicol que tiene un peso molecular de 1000 o éter difenílico de polietilenglicol que tiene un peso molecular de 1000 a 1500); y ésteres monocarboxílicos y policarboxílicos de los mismos, por ejemplo, los ésteres de ácido acético, ésteres de ácidos grasos C3-C8 mixtos y diéster de oxoácido C13 de tetraetilenglicol.

- 35 Otra clase adecuada de aceites lubricantes sintéticos comprende los ésteres de ácidos dicarboxílicos (por ejemplo, ácido ftálico, ácido succínico, ácidos alquilsuccínicos y ácidos alqueniilsuccínicos, ácido maleico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido sebásico, ácido fumárico, ácido adípico, dímero de ácido linoleico, ácido malónico, ácidos alquilmalónicos, ácidos alqueniilmalónicos) con una variedad de alcoholes (por ejemplo, alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol dodecílico, alcohol 2-etilhexílico, etilenglicol, monoéter de dietilenglicol, propilenglicol). Los ejemplos de tales ésteres incluyen dibutil adipato, di(2-etilhexil) sebacato, di-n-hexil fumarato, dioctil sebacato, diisooctil azelato, diisodecil azelato, dioctil ftalato, didecil ftalato, dieicosil sebacato, 2-etilhexil diéster del dímero de ácido linoleico, y éster complejo formado haciendo reaccionar un mol de ácido sebásico con dos moles de tetraetilenglicol y dos moles de ácido 2-etilhexanoico.

- 40 Los ésteres útiles como aceites sintéticos también incluyen aquellos hechos a partir de ácidos monocarboxílicos C5 a C12 y polioles y ésteres de polioles tal como neopentilglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol.

- 45 Los aceites a base de silicio tal como los aceites de polialquilo, poliarilo, polialcoxi o poliarilxisilicona y aceites de silicato comprenden otra clase útil de lubricantes sintéticos; tales aceites incluyen silicato de tetraetilo, silicato de tetraisopropilo, silicato de tetra-(2-etilhexilo), silicato de tetra-(4-metil-2-etilhexilo), silicato de tetra-(p-terc-butil-fenilo), hexa-(4-metil-2-etilhexil) disiloxano, poli(metil)siloxanos y poli(metilfenil)siloxanos. Otros aceites lubricantes sintéticos incluyen ésteres líquidos de ácidos que contienen fósforo (por ejemplo, fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, éster dietílico del ácido decilfosfónico) y tetrahidrofuranos poliméricos.

- 50 Los diluyentes de aceite adecuados también incluyen aceites obtenidos de hidrocarburos sintetizados por el proceso de Fischer-Tropsch. En el proceso de Fischer-Tropsch, el gas de síntesis que contiene monóxido de carbono e hidrógeno (o "gas de síntesis") se genera primero y luego se convierte en hidrocarburos utilizando un catalizador de Fischer-Tropsch. Estos hidrocarburos típicamente requieren un procesamiento adicional para ser útiles como aceite diluyente. Por ejemplo, pueden hidroisomerizarse mediante métodos conocidos en la técnica; hidrocrackearse e hidroisomerizarse; desparafinarse; o hidroisomerizarse y desparafinarse. El gas de síntesis puede, por ejemplo, fabricarse a partir de gas tal como gas natural u otros hidrocarburos gaseosos por reformado con vapor, cuando el material base puede denominarse aceite base de gas a líquido ("GTL"); o a partir de la gasificación de biomasa,

cuando el material base se puede denominar aceite base de biomasa a líquido ("BTL" o "BMTL"; o a partir de gasificación de carbón, cuando el material base se puede denominar aceite base de carbón a líquido ("CTL").

El aceite diluyente puede comprender un aceite del Grupo II, Grupo III, Grupo IV o Grupo V mezclas de los aceites antes mencionados. Preferentemente, el aceite diluyente es un aceite del Grupo III, una mezcla de dos o más aceites del Grupo III, o una mezcla de uno o más aceites del Grupo III con uno o más aceites del Grupo IV y/o Grupo V.

Las definiciones para los aceites tal como se usan en este documento son las mismas que las encontradas en la Publicación del American Petroleum Institute (API) "Engine Oil Licensing and Certification System", Departamento de Servicios Industriales, Decimocuarta edición, diciembre de 1996, Adenda 1, diciembre de 1998. Dicha publicación categoriza los aceites de la siguiente manera:

a) Los aceites del Grupo I contienen menos que el 90 por ciento de saturados y/o más que 0,03 por ciento de azufre y tienen un índice de viscosidad mayor que o igual a 80 y menor que 120 usando los procedimientos de ensayo especificados en la Tabla 1.

b) Los aceites del Grupo II contienen más de un 90 por ciento de saturados y menos que 0,03 por ciento de azufre y tienen un índice de viscosidad mayor que o igual a 80 y menor que 120 usando los procedimientos de ensayo especificados en la Tabla 1. Aunque no son un grupo separado reconocido por la API, los aceites del Grupo II que tienen un índice de viscosidad mayor que aproximadamente 110 a menudo se denominan aceites del "Grupo II +".

c) Los aceites del Grupo III contienen más de un 90 por ciento de saturados y menos que 0,03 por ciento de azufre y tienen un índice de viscosidad mayor que o igual a 120 usando los procedimientos de ensayo especificados en la Tabla 1.

d) Los aceites del Grupo IV son polialfaolefinas (PAO).

Los aceites del Grupo V son todos los demás materiales base no incluidos en el Grupo I, II, III o IV.

Tabla 1

Propiedad	Procedimiento de ensayo
Saturados	ASTM D2007
Índice de viscosidad	ASTM D2270
Azufre	ASTM D4294

El aceite diluyente útil en la práctica de la invención preferentemente tiene un CCS a -35°C menor que 3700 cPs, tal como menor que 3300 cPs, preferentemente menor que 3000 cPs, tal como menor que 2800 cPs y más preferentemente menor que 2500 cPs, tal como menor que 2300 cPs.

El aceite diluyente útil en la práctica de la invención también preferentemente tiene una viscosidad cinemática a 100°C (kv_{100}) de al menos 3,0 cSt (centistokes) o 3,4 cSt. El aceite diluyente útil en la práctica de la invención preferentemente tiene una viscosidad cinemática a 100°C (kv_{100}) de hasta 6,0 cSt, o hasta 5,0 cSt, o hasta 4,0 cSt. Por ejemplo, el aceite diluyente útil en la práctica de la invención preferentemente tiene una viscosidad cinemática a 100°C (kv_{100}) de 3,0 a 6,0 cSt, apropiadamente de 3,0 a 5,0 cSt, o de 3,4 a 4,0 cSt. Es posible que se requiera un polímero más activo para proporcionar viscometrías adecuadas cuando se usa aceite diluyente de baja viscosidad.

Preferentemente la volatilidad del aceite diluyente, según lo medido por el ensayo de Noack (ASTM D5880), es menor que o igual a 40%, tal como menor que o igual a 35%, preferentemente menor que o igual a 32%, tal como menor que o igual a 28%, más preferentemente menor que o igual a 16%. Usar un aceite diluyente que tenga una mayor volatilidad hace que sea difícil proporcionar un lubricante formulado que tenga una volatilidad de Noack menor que o igual al 15%. Los lubricantes formulados que tienen un mayor nivel de volatilidad pueden mostrar valores negativos en la economía de combustible. Preferentemente, el índice de viscosidad (VI) del aceite diluyente es al menos 85, preferentemente al menos 100, mucho más preferentemente de 105 a 140.

Los polímeros útiles en la práctica de la presente invención son copolímeros de bloque hidrogenado lineal que comprenden un bloque de polímero obtenido de un monoalquénil areno, covalentemente unido a uno o más bloques de monómero/s conjugado/s de dieno. Preferentemente el monoalquénil areno es estireno y el dieno es isopreno, butadieno o una mezcla de los mismos. Más preferentemente, el polímero es un copolímero de dos bloques que comprende un bloque de poliestireno covalentemente unido al bloque que comprende un copolímero aleatorio de isopreno y butadieno.

Los monómeros de monoalquénil areno adecuados incluyen compuestos monovinil aromáticos, tal como estireno,

monovinilnaftaleno, así como sus derivados alquilados, tal como o-, m- y p-metilestireno, alfa-metil estireno y butilestireno terciario. Como se señaló anteriormente, el monoalquenal areno preferido es estireno.

Los monómeros de isopreno que pueden usarse como precursores de los copolímeros de la presente invención pueden incorporarse en el polímero como unidades de configuración 1,4 o 3,4 y mezclas de las mismas.

5 Preferentemente, la mayoría del isopreno se incorpora al polímero como unidades 1,4, tal como más que 60 % en masa, más preferentemente más que 80 % en masa, tal como 80 a 100 % en masa, mucho más preferentemente más que 90 % en masa, tal como 93 % en masa a 100 % en masa.

Los monómeros de butadieno que pueden usarse como precursores de los copolímeros de la presente invención también se pueden incorporar al polímero como unidades de configuración 1,2 o 1,4. En los polímeros de la presente invención, al menos 70 % en masa, tal como al menos 75 % en masa, preferentemente al menos 80 % en masa, tal como al menos 85 % en masa, más preferentemente al menos 90 % en masa, tal como 95 a 100 % en masa del butadieno se incorpora al polímero como unidades de configuración 1,4.

10

Los copolímeros útiles incluyen aquellos preparados a granel, suspensión, solución o emulsión. Como es bien sabido, la polimerización de monómeros para producir polímeros de hidrocarburo puede realizarse usando iniciadores de radicales libres, catiónicos y aniónicos o catalizadores de polimerización, tal como catalizadores de metal de transición utilizados para los catalizadores de tipo Ziegler-Natta y de tipo metalloceno. Preferentemente, los copolímeros de bloque de la presente invención se forman mediante polimerización aniónica ya que se ha encontrado que la polimerización aniónica proporciona copolímeros que tienen una distribución de peso molecular estrecha (M_w/M_n), tal como una distribución del peso molecular menor que aproximadamente 1,2.

15

Como es bien sabido, y como se ha descrito, por ejemplo, en la Patente Estadounidense No 4.116.917, los polímeros vivos se pueden preparar mediante polimerización en solución aniónica de una mezcla de los monómeros de dieno conjugados en presencia de un metal alcalino o un hidrocarburo de metal alcalino, por ejemplo, naftaleno sódico, como iniciador aniónico. El iniciador preferido es litio o un hidrocarburo de mono litio. Los hidrocarburos de litio adecuados incluyen compuestos insaturados tal como alil-litio, metalil-litio; compuestos aromáticos tal como fenil-litio, tolil-litios, xilil-litios y los naftil-litios, y en particular los alquil-litios tal como metil-litio, etil-litio, propil-litio, butil-litio, amil-litio, hexil-litio, 2-etil-hexil-litio y n-hexadecil-litio. El iniciador preferido es el butil-litio secundario. El/los iniciador/es se pueden añadir a la mezcla de polimerización en dos o más etapas, opcionalmente junto con monómero adicional. Los polímeros vivos son olefinicamente insaturados.

20

25

Los bloques de copolímeros de dieno aleatorios vivos pueden representarse mediante la fórmula A-M, en donde M es un grupo carbaniónico, es decir, litio, y A es un copolímero aleatorio de poliisopreno y polibutadieno. Como se indicó anteriormente, en ausencia del control apropiado de la polimerización, el copolímero resultante no será un copolímero aleatorio y en su lugar comprenderá un bloque de polibutadieno, un segmento ahusado que contiene tanto producto de adición de butadieno como isopreno, y un bloque poliisopreno. Para preparar un copolímero aleatorio, el monómero de butadieno más reactivo se puede añadir gradualmente a la mezcla de reacción de polimerización que contiene isopreno menos reactivo de modo que la relación molar de los monómeros en la mezcla de polimerización se mantenga en el nivel requerido. También es posible lograr la aleatorización requerida añadiendo gradualmente una mezcla de los monómeros que se copolimerizarán a la mezcla de polimerización. Los copolímeros aleatorios vivos también se pueden preparar llevando a cabo la polimerización en presencia de un denominado aleatorizador. Los aleatorizadores son compuestos polares que no desactivan el catalizador y aleatorizan la manera en que se incorporan los monómeros a la cadena del polímero. Los aleatorizadores adecuados son aminas terciarias, tal como trimetilamina, trietilamina, dimetilamina, tri-n-propilamina, tri-n-butilamina, dimetilnilina, piridina, quinolina, N-etil-piperidina, N-metilmorfolina; tioéteres, tal como dimetilsulfuro, dietilsulfuro, di-n-propilsulfuro, di-n-butilsulfuro, metil etil sulfuro; y en particular, éteres tal como dimetil éter, metil éter, dietil éter, di-n-propil éter, di-n-butil éter, di-octil éter, di-bencil éter, di-fenil éter, anisol, 1,2 -dimetiloxtetano, o-dimetiloxibenceno y éteres cíclicos, tal como tetrahidrofurano.

30

35

40

45

Incluso con la adición controlada de monómeros y/o el uso de un aleatorizador, las porciones inicial y terminal de las cadenas poliméricas pueden tener más que una cantidad "aleatoria" de polímero obtenido del monómero más reactivo y menos reactivo, respectivamente. Por lo tanto, para el propósito de esta invención, el término "copolímero aleatorio" significa una cadena de polímero, o un bloque de polímero, cuya preponderancia resulta (más que 80%, preferiblemente más que 90%, tal como más que 95%) de la adición aleatoria de materiales de comonómeros.

50

Los copolímeros de bloque de la presente invención pueden prepararse, y preferiblemente se preparan por polimerización escalonada de los monómeros, por ejemplo, polimerizando el copolímero aleatorio de poliisopreno/polibutadieno, como se describió anteriormente, seguido de la adición del otro monómero, específicamente monómero de monoalquenal areno, para formar un polímero vivo que tenga la fórmula poliisopreno/polibutadieno-polialquenal areno-M. Alternativamente, el orden puede invertirse, y el bloque de monoalquenal areno puede polimerizarse primero, seguido de la adición de la mezcla de monómero isopreno/butadieno para formar un polímero vivo que tiene la fórmula polimonoalquenal areno-poliisopreno/polibutadieno-M.

55

Los disolventes en los que se forman los polímeros vivos son disolventes líquidos inertes, tal como hidrocarburos,

por ejemplo, hidrocarburos alifáticos tal como pentano, hexano, heptano, octano, 2-etilhexano, nonano, decano, ciclohexano, metilciclohexano o hidrocarburos aromáticos, por ejemplo, benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos, dietilbencenos, propilbencenos. Se prefiere ciclohexano. También se pueden usar mezclas de hidrocarburos, por ejemplo, aceites lubricantes.

- 5 La temperatura a la que se lleva a cabo la polimerización puede variar dentro de un amplio intervalo, tal como aproximadamente de -50°C a aproximadamente 150°C , preferiblemente de aproximadamente 20°C a aproximadamente 80°C . La reacción se lleva a cabo en forma apropiada en una atmósfera inerte, tal como nitrógeno, y opcionalmente puede llevarse a cabo bajo presión, por ejemplo, una presión de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 bares.

- 10 La concentración del iniciador usado para preparar el polímero vivo también puede variar dentro de un amplio intervalo y está determinada por el peso molecular deseado del polímero vivo.

Los copolímeros de bloques lineales resultantes pueden a continuación hidrogenarse usando cualquier medio adecuado. Se puede usar un catalizador de hidrogenación, por ejemplo un compuesto de cobre o molibdeno. También pueden usarse catalizadores que contienen metales nobles o compuestos que contienen metales nobles.

- 15 Los catalizadores de hidrogenación preferidos contienen un compuesto que contiene metal noble o metal no noble del Grupo VIII de la Tabla periódica, es decir, hierro, cobalto y particularmente níquel. Los ejemplos específicos de catalizadores de hidrogenación preferidos incluyen níquel Raney y níquel en kieselguhr. Los catalizadores de hidrogenación particularmente adecuados son los obtenidos al hacer que los compuestos hidrocarbilo metálicos reaccionen con compuestos orgánicos de cualquiera de los metales del grupo VIII hierro, cobalto o níquel, estos
20 últimos compuestos contienen al menos un compuesto orgánico que está unido al átomo de metal a través de un átomo de oxígeno como se describe, por ejemplo, en la Patente del Reino Unido No. 1.030.306. Se da preferencia a los catalizadores de hidrogenación obtenidos al hacer que un trialkil aluminio (por ejemplo, aluminio trietil ($\text{Al}(\text{Et}_3)$) o triisobutilo de aluminio) reaccione con una sal de níquel de un ácido orgánico (por ejemplo, níquel diisopropil salicilato, níquel naftenato, níquel 2-etil hexanoato, di-terc-butilbenzoato de níquel, sales de níquel de ácidos
25 monocarboxílicos saturados obtenidos por reacción de olefinas que tiene de 4 a 20 átomos de carbono en la molécula con monóxido de carbono y agua en presencia de catalizadores ácidos) o con enolatos o fenolatos de níquel (por ejemplo, acetilacetato de níquel, la sal de níquel de butilacetofenona). Los expertos en la técnica conocerán los catalizadores de hidrogenación adecuados, y la lista anterior de ningún modo pretende ser exhaustiva.

- 30 La hidrogenación de los polímeros de la presente invención se realiza en forma apropiada en solución, en un disolvente que es inerte durante la reacción de hidrogenación. Son adecuados los hidrocarburos saturados y las mezclas de hidrocarburos saturados. Ventajosamente, el disolvente de hidrogenación es el mismo que el disolvente en el que se lleva a cabo la polimerización. En forma apropiada, al menos 50%, preferentemente al menos 70%, más preferentemente al menos 90%, mucho más preferentemente al menos 95% de la insaturación olefínica original es
35 hidrogenada.

El copolímero de bloques hidrogenado puede recuperarse entonces en forma sólida a partir del disolvente en el que se hidrogena por cualquier medio conveniente, tal como mediante evaporación del disolvente. Alternativamente, el aceite, por ejemplo aceite lubricante, se puede agregar a la solución, y el disolvente se puede separar de la mezcla así formada para proporcionar un concentrado. Los concentrados adecuados contienen de 3% en masa a 25% en
40 masa, preferiblemente de 5% en masa a 15% en masa del copolímero de bloque hidrogenado.

Alternativamente, el copolímero de bloque se puede hidrogenar selectivamente de modo que las saturaciones de olefina se hidrogenan como más arriba, mientras que las insaturaciones aromáticas se hidrogenan en menor medida. Preferentemente, menos que 10%, más preferiblemente menos que 5% de las insaturaciones aromáticas son
45 hidrogenadas. Las técnicas de hidrogenación selectiva también son bien conocidas por los expertos con experiencia común en la técnica y se describen, por ejemplo, en la Patente Estadounidense No. 3.595.942, Patente Re. Estadounidense No 27.145 y la Patente Estadounidense No. 5.166.277.

- Un bloque de copolímero aleatorio hidrogenado de poliisopreno/polibutadieno de los copolímeros de bloque de la presente invención preferentemente tiene una relación en peso de polímero obtenido de isopreno y polímero
50 obtenido de butadieno de 90:10 a 70:30, más preferentemente de 85:15 a 75:25. La incorporación de unidades adicionales de etileno obtenidas de butadieno aumenta el TE del agente mejorador de IV polimérico resultante.

En los copolímeros de dos bloques lineales de la presente invención, el bloque de estireno del copolímero lineal de dos bloques puede comprender generalmente de 5% en masa, a 60% en masa, preferiblemente de 20% en masa, a
50 en masa, del copolímero de dos bloques.

- En copolímeros de dos bloques lineales de la presente invención, el bloque de copolímero aleatorio hidrogenado de poliisopreno/polibutadieno de los copolímeros de bloque de la presente invención generalmente tendrá un peso
55 molecular promedio en peso de 4.000 a 150.000 daltons, preferiblemente de 20.000 a 120.000 daltons, más preferiblemente de 30.000 a 100.000 daltons. El tamaño del bloque de estireno del copolímero de bloque debería ser suficiente para facilitar la agregación (asociación) con los bloques de estireno de los otros copolímeros de bloque en

aceite para formar las micelas y, por lo tanto, debería tener un peso molecular promedio en peso de al menos 4.000 daltons, preferiblemente de al menos 5.000 daltons. El bloque de estireno de los copolímeros de bloque de la presente invención generalmente tendrá un peso molecular promedio en peso de 4.000 a 50.000 daltons, preferiblemente de 10.000 a 40.000 daltons, más preferiblemente de 15.000 a 30.000 daltons. En general, los agentes mejoradores de IV que son copolímeros de bloques de la invención generalmente tendrán un peso molecular promedio en peso de 10.000 a 200.000 daltons, preferiblemente de 30.000 a 160.000 daltons, más preferiblemente de 45.000 a 130.000 daltons. El término "peso molecular promedio en peso", como se usa en el presente documento, se refiere al peso molecular promedio en peso según lo medido por cromatografía de permeación en gel ("GPC") con un estándar de poliestireno, posterior a la hidrogenación.

Los copolímeros de dos bloques lineales de la presente invención son los que presentan un $\Delta k_{v100} \leq 0,3$ en el aceite diluyente altamente saturado seleccionado para su uso, en donde Δk_{v100} es la diferencia, según lo medido a 100°C (ASTM D445) entre el k_{v100} de dos mezclas de 1% en masa del polímero en el diluyente; la primera mezcla se prepara a una temperatura debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g) del material de monoalquénil areno (100°C para estireno) a la cual se impiden los procesos dinámicos inter e intramoleculares; la segunda mezcla se prepara a una temperatura entre la temperatura de transición vítrea del material monoalquénil areno y la temperatura de descomposición del mismo, a cuya temperatura se facilitan los procesos dinámicos intermoleculares e intramoleculares. Las temperaturas representativas para formar la primera y la segunda mezclas son 60°C y 180°C, respectivamente. El valor de Δk_{v100} puede ser influenciado por el ajuste del tamaño del primer bloque del copolímero de dos o tres bloques, por ejemplo, controlando el peso molecular promedio en peso del primer bloque, que puede ser un bloque de poliestireno. De acuerdo con la presente invención, el tamaño del bloque de poliestireno puede disminuirse a medida que aumenta el grado de incompatibilidad entre el aceite diluyente y el estireno.

Los concentrados de polímero de la presente invención exhiben una eficacia de espesamiento óptima en composiciones de aceite lubricante completamente formuladas, y composiciones de aceite lubricante completamente formuladas preparadas usando los concentrados de la presente invención proporcionarán propiedades viscosimétricas no influenciadas por la temperatura o el tiempo de almacenamiento, y exhibirán propiedades mejoradas de capacidad de filtración.

Las composiciones se usan principalmente en la formulación de aceites lubricantes de cárter para autos para pasajeros y motores diesel de servicio pesado, y comprenden una cantidad importante de un aceite de viscosidad lubricante, un agente mejorador de IV como se describió anteriormente, en una cantidad efectiva para modificar el índice de viscosidad del aceite lubricante, y opcionalmente otros aditivos según sea necesario para proporcionar a la composición del aceite lubricante las propiedades requeridas. La composición de aceite lubricante puede contener el agente mejorador de IV en una cantidad de 0,1% en masa a 2,5% en masa, preferiblemente de 0,2% en masa a 1,5% en masa, más preferentemente de 0,3% en masa a 1,3% en masa, establecido como porcentaje en masa de ingrediente activo (AI) en la composición total de aceite lubricante. El agente mejorador de índice de viscosidad puede comprender el único agente mejorador de IV, o puede usarse en combinación con otros agentes mejoradores de IV, por ejemplo, en combinación con un agente mejorador de IV que comprende poliisobutileno, copolímeros de etileno y propileno (OCP), polimetacrilatos, copolímeros de metacrilato, copolímeros de un ácido dicarboxílico insaturado y un compuesto de vinilo, interpolímeros de estireno y ésteres acrílicos, y copolímeros hidrogenados de estireno/isopreno, estireno/butadieno, y otros copolímeros de isopreno/butadieno hidrogenados, así como los homopolímeros parcialmente hidrogenados de butadieno e isopreno.

Además del agente mejorador de IV, los aceites lubricantes para cárter de automóviles de pasajeros y motores diesel de servicio pesado contienen convencionalmente uno o más aditivos adicionales, tal como dispersantes sin cenizas, detergentes, agentes antidesgaste, antioxidantes, modificadores de fricción, depresores del punto de fluidez y aditivos de control de espuma.

Los dispersantes sin cenizas mantienen en suspensión sustancias insolubles de aceite resultantes de la oxidación del aceite durante el desgaste o la combustión. Son particularmente ventajosos para prevenir la precipitación de barro y la formación de barniz, particularmente en motores de gasolina.

Los detergentes que contienen metal o que forman cenizas funcionan como detergentes para reducir o eliminar depósitos y como neutralizadores de ácido o inhibidores de herrumbre, lo que reduce el desgaste y la corrosión y prolonga la vida útil del motor. Los detergentes generalmente comprenden una cabeza polar con una cola hidrofóbica larga, con la cabeza polar que comprende una sal metálica de un compuesto orgánico ácido. Las sales pueden contener una cantidad sustancialmente estequiométrica del metal en cuyo caso se describen habitualmente como sales normales o neutras, y típicamente tendrían un número de base total o TBN (como puede medirse por ASTM D2896) de 0 a 80. Una gran cantidad de una base metálica se puede incorporar haciendo reaccionar un exceso de compuesto metálico (por ejemplo, un óxido o hidróxido) con un gas ácido (por ejemplo, dióxido de carbono). El detergente sobrebásificado resultante comprende detergente neutralizado como la capa externa de una micela de base metálica (por ejemplo, carbonato). Tales detergentes sobrebásificados pueden tener un TBN de 150 o más, y típicamente tendrán un TBN de 250 a 450 o más.

Las sales metálicas de dihidrocarbilo-ditiofosfato se usan con frecuencia como agentes antidesgaste y antioxidantes. El metal puede ser un metal alcalino o alcalinotérreo, o aluminio, plomo, estaño, molibdeno, manganeso, níquel o

- cobre. Las sales de zinc se usan más comúnmente en aceites lubricantes y se pueden preparar de acuerdo con técnicas conocidas formando primero un ácido dihidrocarbilo ditioposfórico (DDPA), generalmente por reacción de uno o más alcohol o un fenol con P_2S_5 y luego neutralizando el DDPA formado con un compuesto de zinc. Por ejemplo, un ácido ditioposfórico puede prepararse haciendo reaccionar mezclas de alcoholes primarios y secundarios.
- 5 Alternativamente, se pueden preparar múltiples ácidos ditioposfóricos donde los grupos hidrocarbilo en uno son de carácter completamente secundario y los grupos hidrocarbilo en los otros son de carácter completamente primario. Para hacer la sal de zinc, se puede usar cualquier compuesto de zinc básico o neutro, pero los óxidos, hidróxidos y carbonatos se emplean más generalmente. Los aditivos comerciales frecuentemente contienen un exceso de zinc debido al uso de un exceso del compuesto básico de zinc en la reacción de neutralización.
- 10 Los inhibidores de oxidación o antioxidantes reducen la tendencia de los aceites minerales a deteriorarse durante el servicio. El deterioro oxidativo se puede evidenciar por lodo en el lubricante, depósitos similares al barniz en las superficies metálicas, y por el crecimiento de la viscosidad. Tales inhibidores de oxidación incluyen fenoles impedidos, sales de metales alcalinotérreos de alquilfenoltioésteres que tienen cadenas laterales de alquilo C5 a C12, sulfuro de nonilfenol de calcio, fenatos solubles en aceite y fenatos sulfurados, hidrocarburos fosfosulfurados o
- 15 sulfurados, ésteres de fósforo, tiocarbamatos de metal, compuestos de cobre solubles en aceite según lo descrito en la Patente Estadounidense No. 4.867.890, y compuestos que contienen molibdeno y aminas aromáticas.
- Los modificadores de fricción conocidos incluyen compuestos de organo-molibdeno solubles en aceite. Dichos modificadores de fricción de organo-molibdeno también proporcionan valores positivos antioxidantes y antidesgaste a una composición de aceite lubricante. Como ejemplos de tales compuestos de organo - molibdeno solubles en
- 20 aceite, se pueden mencionar ditiocarbamatos, ditioposfatos, ditioposfinatos, xantatos, tioxantatos, sulfuros y similares, y mezclas de los mismos. Particularmente preferidos son ditiocarbamatos de molibdeno, dialquilditioposfatos, alquil xantatos y alquiltioxantatos.
- Otros materiales modificadores de la fricción conocidos incluyen monoésteres de glicerilo de ácidos grasos superiores, por ejemplo, mono-oleato de glicerilo; ésteres de ácidos policarboxílicos de cadena larga con dioles, por
- 25 ejemplo, el éster de butano diol de un ácido graso insaturado dimerizado; compuestos de oxazolina; y mono-aminas, diaminas y alquil-eterinas sustituidas con alquilo alcóxilado, por ejemplo, amina de sebo etoxilada y éter-amina de sebo etoxilada.
- Los depresores del punto de fluidez, también conocidos como agentes mejoradores del flujo de aceite lubricante (LOFI), reducen la temperatura mínima a la que fluirá el líquido o se puede verter. Tales aditivos son bien conocidos. Aquellos aditivos típicos que mejoran la fluidez a baja temperatura del fluido son copolímeros de acetato de
- 30 vinilo/fumarato de dialquilo C8 a C18 y los polimetacrilatos.
- El control de la espuma se puede proporcionar mediante un antiespumante del tipo de polisiloxano, por ejemplo, aceite de silicona o polidimetilsiloxano.
- Algunos de los aditivos mencionados anteriormente pueden proporcionar una multiplicidad de efectos; por lo tanto, por ejemplo, un solo aditivo puede actuar como un dispersante - inhibidor de la oxidación. Este enfoque es bien
- 35 conocido y no necesita desarrollarse más en este documento.
- También puede ser necesario incluir un aditivo que mantenga la estabilidad de la viscosidad de la mezcla. Por lo tanto, aunque los aditivos que contienen grupos polares logran una baja viscosidad en forma apropiada en la etapa de premezcla se ha observado que algunas composiciones aumentan su viscosidad cuando se almacenan durante
- 40 periodos prolongados. Los aditivos que son eficaces para controlar este aumento de la viscosidad incluyen los hidrocarburos de cadena larga funcionalizados por reacción con ácidos o anhídridos mono o dicarboxílicos que se usan en la preparación de los dispersantes sin cenizas como se ha descrito anteriormente.
- Las cantidades efectivas representativas de tales aditivos adicionales, cuando se usan en lubricantes de cárter, se enumeran a continuación:

ADITIVO	% en masa (Amplio)	% en masa (Preferente)
Dispersante sin ceniza	0,1 - 20	1 - 8
Detergentes metálicos	0,1 - 15	0,2 - 9
Inhibidor de corrosión	0 - 5	0 - 1,5
Ditioposfato de dihidrocarbilo metálico	0,1 - 6	0,1 - 4
Antioxidante	0 - 5	0,01 - 2
Depresor del punto de fluidez	0,01 - 5	0,01 - 1,5
Agente antiespumante	0 - 5	0,001 - 0,15

Agentes antidesgaste suplementarios	0 - 1,0	0 - 0,5
Modificador de fricción	0 - 5	0 - 1,5
Material base	Resto	Resto

Puede ser deseable, aunque no esencial, preparar uno o más concentrados de aditivos que comprenden aditivos (los concentrados se denominan a veces paquetes de aditivos) mediante los cuales se pueden agregar varios aditivos simultáneamente al aceite para formar la composición de aceite lubricante. La composición lubricante final puede emplear de 5 a 25% en masa, preferiblemente 5 a 18% en masa, típicamente 10 a 15% en masa del concentrado, siendo el resto aceite de viscosidad lubricante.

Esta invención se entenderá mejor por referencia a los siguientes ejemplos. En los siguientes ejemplos, las propiedades de ciertos agentes mejoradores de VI se describen utilizando ciertos términos de la técnica, que se definen a continuación. En los ejemplos, todas las partes son partes en peso, a menos que se indique lo contrario.

El "Índice de estabilidad de corte (SSI)" mide la capacidad de los polímeros utilizados como agentes mejoradores de IV en los lubricantes del cárter para mantener el poder de espesamiento durante SSI, es indicativo de la resistencia de un polímero a la degradación en condiciones de servicio. Cuanto más alto es el SSI, menos estable es el polímero, es decir, más susceptible es a la degradación. SSI se define como el porcentaje de pérdida de viscosidad derivada del polímero y se calcula de la siguiente manera:

$$SSI = 100 \times \frac{kv_{\text{fresco}} - kv_{\text{después}}}{kv_{\text{fresco}} - kv_{\text{aceite}}}$$

en donde kv_{fresco} es la viscosidad cinemática de la solución que contiene polímero antes de la degradación y $kv_{\text{después}}$ es la viscosidad cinemática de la solución que contiene polímero después de la degradación. SSI se determina convencionalmente usando ASTM D6278-98 (conocido como ensayo de Kurt-Orban (KO) o de banco DIN). El polímero bajo ensayo se disuelve en aceite base adecuado (por ejemplo, disolvente extraído 150 neutro) a una viscosidad relativa de 2 a 3 a 100°C y el fluido resultante se bombea a través del aparato de ensayo especificado en el protocolo ASTM D6278-98.

La "Eficiencia de Espesamiento (TE)" es representativa de la capacidad de un polímero de espesar el aceite por unidad de masa y se define como:

$$TE = \frac{2}{c \ln 2} \ln \left(\frac{kv_{\text{aceite} + \text{polímero}}}{kv_{\text{aceite}}} \right)$$

en donde c es la concentración del polímero (gramos de polímero/solución de 100 gramos), $kv_{\text{aceite} + \text{polímero}}$ es la viscosidad cinemática del polímero en el aceite de referencia, y kv_{aceite} es la viscosidad cinemática del aceite de referencia.

El "simulador de arranque en frío (CCS)" es una medida de las características de arranque en frío de los lubricantes del cárter y se determina convencionalmente utilizando una técnica descrita en ASTM D5293-92.

"Barrido Brookfield" se usa para medir la viscosidad aparente de los aceites del motor a bajas temperaturas. Se produce una tasa de corte de aproximadamente $0,2 \text{ s}^{-1}$ con tensiones de corte por debajo de 100 Pa. La viscosidad aparente se mide continuamente a medida que la muestra se enfría a una velocidad de 1°C/h en el intervalo de -5°C a -40°C , o a la temperatura a la cual la viscosidad excede 40.000 mPa.s (cP). El procedimiento de ensayo se define en ASTM D5133-01. Las mediciones resultantes del procedimiento de ensayo se informan como viscosidad en mPa.s o cP equivalente, la tasa máxima de aumento de la viscosidad (índice de gelación) y la temperatura a la que se produce el índice de gelación.

El "Mini Viscosímetro Giratorio (MRV)-TP-1" mide el límite elástico y viscosidad de los aceites del motor después de enfriar a velocidades controladas durante un período de 45 horas hasta una temperatura final de ensayo entre -15°C y -40°C . El ciclo de temperatura se define en el documento SAE No. 850443, K. O. Henderson et al. El límite elástico (YS) se mide primero a la temperatura de ensayo y luego se mide la viscosidad aparente con una tensión de corte de 525 Pa en una tasa de corte de $0,4$ a 15 s^{-1} . La viscosidad aparente se informa en mPa.s , o cP equivalente.

El "punto de fluidez" mide la capacidad de una composición de aceite de fluir a medida que disminuye la temperatura. El rendimiento se informa en grados centígrados y se mide utilizando el procedimiento de ensayo descrito en ASTM D97-02. Después del calentamiento preliminar, la muestra se enfría a una velocidad especificada y se examina en

intervalos de 3°C para las características de flujo. La temperatura más baja a la que se observa el movimiento de la muestra se informa como el punto de fluidez. Cada uno de MRV-TP-1 y CCS es indicativo de las propiedades viscosimétricas a baja temperatura de las composiciones de aceite.

EJEMPLOS

- 5 La invención se describirá ahora más específicamente por medio de los siguientes ejemplos, que representan realizaciones preferidas de la invención solamente y no se pretende que sean limitantes en el alcance de la invención.

- 10 Se prepararon copolímeros de dos bloques que tienen un bloque estireno y un bloque dieno obtenido de isopreno, o una mezcla de isopreno y butadieno, cuyos polímeros de dos bloques tenían las composiciones que se muestran a continuación. Los concentrados que contienen 6% en masa de estos polímeros en un aceite diluyente de Grupo III (Shell XHV 15.2, que tiene un contenido de saturados de 97,9% en masa, un índice de viscosidad de 144 y un contenido de azufre de 0,01% en masa) luego se prepararon disolviendo el polímero en el aceite diluyente a 125°C y se midieron las Δkv_{100} de los polímeros en el aceite diluyente seleccionado.

Tabla 1

Ejemplo	Bloque de PS (kDa) ^a	Bloque de dieno (kDa) ^b	Contenido de butadieno (%) ^c	Δkv_{100} (cSt)
1	35,5	94,6	0	0,51
2	28,1	97,3	22,0	0,83
3	27,1	87,4	19,0	0,22
4	26,1	87,7	22,3	0,15
5	24,5	92,5	18	0,22
6	22,8	89,7	18,5	0,19

- 15 ^a Peso molecular equivalente de poliestireno del bloque de poliestireno

^b Peso molecular equivalente de poliestireno del bloque de polidieno (antes de la hidrogenación)

^c Contenido de butadieno del bloque polidieno (antes de la hidrogenación)

- 20 Los concentrados de los Ejemplos 3 a 6, en los que el polímero demostró un Δkv_{100} menor que 0,3 en el aceite diluyente seleccionado, representan la presente invención. En comparación con los concentrados de los Ejemplos 1 y 2, los concentrados que representan la invención proporcionaron estabilidad de almacenamiento mejorada.

El uso de un concentrado de VM que incluye un diluyente que tiene un nivel de saturados de más que 90% en masa y un copolímero de la presente invención, que se puede disolver en dicho diluyente, proporciona un formulador de lubricante con una serie de beneficios.

- 25 La Tabla 2 presenta los resultados de un estudio de mezcla en formulaciones diesel de servicio pesado (HDD) de 10W a 40 grados, cada una mezclada con un valor kv_{100} de 13,85 cSt usando el mismo paquete de aditivos comerciales que contiene dispersantes, detergentes y agentes antidesgaste y un aceite base del Grupo II 4 cSt. , o una mezcla de material base de aceites base el Grupo III 4 cSt. y 6 cSt. El Ejemplo Comparativo 8 se mezcló usando un concentrado de VM disponible comercialmente que contenía un 6% en masa del mismo copolímero que el usado en el Ejemplo 1, en un aceite diluyente del Grupo I (Ejemplo Comparativo 7). Los Ejemplos Inventivos 9 y 10 se
- 30 mezclaron usando el concentrado del Ejemplo 5.

Tabla 2

SAE 10W-40 @ KV 100 =13.85 cSt	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10
Paquete de aditivos	21,20	21,20	21,20
Ejemplo 7	12,60		
Ejemplo 5		12,06	10,25
4 cSt. Grupo III	10,20	10,74	
6 cSt. Grupo III	56,00	56,00	68,55

Tratamiento VM (%)	0,76	0,72	0,62
HTHS @ 150°C (cP)	3,95	3,97	4,01
KV @ 100°C (cSt)	13,84	13,85	13,83
CCS @ -25°C (cP)	6500	5620	6520
MRV YS@-25°C(cP)	Y ≤ 35	Y ≤ 35	Y ≤ 35
Noack	8,8	7,8	7,2

Como se muestra, la formulación del Ejemplo 9, mezclada con el concentrado de VM del Ejemplo 5, proporcionó un valor de CCS a -25°C significativamente inferior en comparación con la formulación del Ejemplo 8. Este crédito de CCS permite la sustitución de mayores cantidades de aceites base más pesados (6cSt) y una reducción concurrente en la cantidad VM necesaria para proporcionar el valor seleccionado de KV 100 (ver Ejemplo 10), que puede resultar en una volatilidad de Noack significativamente reducida, así como una posible reducción en los depósitos del motor.

La Tabla 3 presenta los resultados de un estudio de mezcla en formulaciones diesel de servicio pesado (HDD) de grado 5W-30, cada una mezclada para tener un valor kv₁₀₀ de 12,40 cSt usando el mismo paquete de aditivos comerciales que contiene dispersantes, detergentes y agentes antidesgaste y un aceite base del Grupo III de 4 cSt., o una mezcla de material base de 4 cSt. y 6 cSt. Los aceites base del Grupo III con y sin una cantidad de aceite base del Grupo V (PAO), comúnmente agregado como un líquido corrector. Los Ejemplos Comparativos 11 y 12 se mezclaron usando un concentrado de VM disponible comercialmente que contenía 6% en masa del mismo copolímero que el usado en el Ejemplo 1, en un aceite diluyente del Grupo I (Ejemplo Comparativo 7). Los Ejemplos Inventivos 13 y 14 se mezclaron usando el concentrado del Ejemplo 6.

Tabla 3

SAE 5W-30 @ KV 100 = 12,40 cSt	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14
Paquete de aditivos	20,20	20,20	20,20	20,20
PPD	0,30	0,30	0,30	0,30
Ejemplo 7	16,00	15,43		
Ejemplo 6			15,15	14,61
4 cSt. PAO	20,00		20,00	
4 cSt. Grupo III	28,50	49,07	29,35	49,89
6 cSt. Grupo III	15,00	15,00	15,00	15,00
Tratamiento VM (%)	0,96	0,93	0,91	0,88
HTHS @ 150°C (cP)	3,53	3,55	3,54	3,56
KV @ 100°C (cSt)	12,41	12,38	12,42	12,39
CCS @ -30°C (cP)	6100	7330	5140	6120
MRV YS @ -35°C (cP)	Y ≤ 35	Y ≤ 35	Y ≤ 35	Y ≤ 35
Noack	11,7	12,1	10,0	10,3

Como se muestra, un lubricante formulado con el concentrado de VM del Ejemplo comparativo 7 requirió una alta tasa de tratamiento (20% en masa) de fluido corrector PAO para mantener Noack y CCS-30°C dentro de los límites, mientras que el uso del concentrado de VM inventivo del Ejemplo 6 permitió la mezcla de un lubricante que proporciona todos los parámetros viscométricos dentro del límite y un menor

valor de volatilidad Noack, con una tasa de tratamiento de polímero reducida y sin ningún fluido corrector PAO.

Cuando se usa para describir combinaciones de componentes (por ejemplo, un agente mejorador de VI, PPD y aceite), el término "que comprende" debe interpretarse que incluye la composición resultante de la mezcla de los componentes indicados.

REIVINDICACIONES

1. Un concentrado modificador de viscosidad que consiste esencialmente en de 3 a 30 % en masa de un copolímero lineal de dos o tres bloques, en un aceite diluyente seleccionado o mezcla de aceite diluyente, en donde dicho copolímero de dos o tres bloques comprende un primer bloque de polímero obtenido de monoalquénil areno covalentemente unido a uno o más segundos bloques obtenidos de dieno; dicho aceite diluyente seleccionado o mezcla de aceite diluyente tiene, o tiene en promedio, un contenido de saturados totales de más que 90 % en masa, un índice de viscosidad (VI) de al menos 80, y un contenido de azufre de no más que 0,3 % en masa, y en donde dicho primer bloque de dicho copolímero lineal de dos o tres bloques tiene un peso molecular promedio en peso de al menos 4000 daltons y en donde dicho copolímero de dos o tres bloques tiene un valor Δkv_{100} de no más que 0,3, en donde Δkv_{100} es la diferencia, según lo medido a 100°C de acuerdo a ASTM D445 entre kv_{100} de una primera mezcla y una segunda mezcla de 1 % en masa de dicho copolímero de dos o tres bloques en dicho aceite diluyente seleccionado o mezcla de aceite diluyente, donde dicha mezcla se prepara a una temperatura de 60°C que está debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g) de dicho monoalquénil areno y donde dicha segunda mezcla se prepara a una temperatura de 180°C que está entre la temperatura de transición vítrea del material de monoalquénil areno y la temperatura de descomposición de dicho monoalquénil areno.
2. El concentrado de la reivindicación 1, en donde dicho copolímero lineal de dos o tres bloques es un copolímero lineal de dos bloques.
3. El concentrado de la reivindicación 1 o 2, en donde dicho copolímero lineal de dos o tres bloques tiene un peso molecular promedio en peso de 10.000 daltons a 350.000 daltons.
4. El concentrado de la reivindicación 3, en donde dicho copolímero lineal de dos o tres bloques tiene un peso molecular promedio en peso de 45.000 daltons a 250.000 daltons.
5. El concentrado de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho monoalquénil areno es estireno o un derivado alquilado del mismo.
6. El concentrado de la reivindicación 5, en donde el bloque de estireno tiene un peso molecular promedio en peso de 10.000 a 40.000 daltons.
7. El concentrado de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho uno o más bloques obtenidos de dieno se obtienen de isopreno, butadieno o una mezcla de los mismos.
8. El concentrado de la reivindicación 7, en donde dicho uno o más bloques obtenidos de dieno se obtienen de una mezcla de isopreno y butadieno.
9. El concentrado de las reivindicaciones 7 o 8, en donde dicho uno o más bloques obtenidos de dieno tienen una relación en peso de polímero obtenido de isopreno y un polímero obtenido de butadieno de 90:10 a 70:30.
10. El concentrado de la reivindicación 9, en donde dicho uno o más bloques obtenidos de dieno tienen una relación en peso de polímero obtenido de isopreno y un polímero obtenido de butadieno de 85:15 a 75:25.
11. El concentrado de una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en donde, cuando está presente, al menos 90 % en masa del butadieno se incorpora al polímero como 1, 4 unidades.
12. El concentrado de una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en donde, cuando está presente, al menos 90 % en masa del isopreno se incorpora al polímero como 1, 4 unidades.
13. El concentrado de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho copolímero de dos o tres bloques comprende de 5 a 60 % en masa de dicho primer bloque.
14. El concentrado de la reivindicación 13, en donde dicho copolímero de dos o tres bloques comprende de 20 a 50 % en masa de dicho primer bloque.
15. El concentrado de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho aceite diluyente seleccionado o mezcla de aceite diluyente tiene, o tiene en promedio, un VI de al menos 120.
16. El concentrado de la reivindicación 1, en donde el copolímero lineal de dos o tres bloques es un copolímero de dos bloques hidrogenado que comprende un bloque de poliestireno covalentemente unido a un bloque que comprende un copolímero aleatorio de isopreno y butadieno.
17. El concentrado de la reivindicación 16, en donde el bloque de copolímero aleatorio hidrogenado de poliisopreno/polibutadieno tiene un peso molecular promedio en peso de 20,000 daltons a 120,000 daltons y el bloque de poliestireno tiene un peso molecular promedio en peso de 10,000 a 40,000 daltons.
18. El concentrado de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho aceite diluyente seleccionado o mezcla de aceite diluyente tiene, o tiene en promedio, un CCS a -35°C menor que 3700 cPs medido

de acuerdo a ASTM D5293-92.

19. El concentrado de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho aceite diluyente seleccionado o mezcla de aceite diluyente tiene, o tiene en promedio, una viscosidad cinemática a 100°C (ν_{100}) de al menos 3,0 cSt.

5 20. El concentrado de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende de 5 % en masa a 15 % en masa de dicho copolímero lineal de dos o tres bloques.

21. El concentrado de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el aceite diluyente o mezcla de aceite diluyente es un aceite del Grupo III, una mezcla de dos o más aceites del Grupo III, o una mezcla de uno o más aceites del Grupo III con uno o más Aceites del Grupo IV y/o Grupo V.