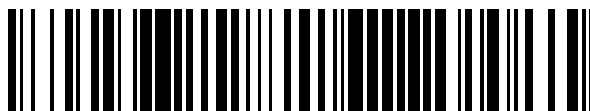


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 297**

51 Int. Cl.:

C08L 51/00 (2006.01)

C08F 287/00 (2006.01)

C08F 291/00 (2006.01)

C10M 149/10 (2006.01)

C08F 8/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2002 E 02257665 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018 EP 1331243**

54 Título: **Método para formar copolímeros injertados**

30 Prioridad:

23.01.2002 US 55125

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

15.03.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HESS, MARTIN LYSLE;
DE GROOT, ELEANOR MEYER y
RHODES, ROBERT BARNET**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 704 297 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

Método para formar copolímeros injertados

Campo de la invención

Esta invención está dirigida a un método mejorado para formar copolímeros injertados. Más específicamente, la presente invención está dirigida a un método para injertar monómeros que contienen nitrógeno en copolímeros lineales, radiales o en forma de estrella con reticulación reducida; y a composiciones de aceites lubricantes que contienen los polímeros resultantes.

Antecedentes de la invención

Los aceites lubricantes para su uso en aceites de motor de cárter contienen componentes que se usan para mejorar el rendimiento viscométrico del aceite de motor, es decir, para proporcionar aceites multigrado tales como SAE 5W-30, 10W-30 y 10W-40. Estos potenciadores del rendimiento de la viscosidad, denominados comúnmente mejoradores del índice de viscosidad (VI) incluyen copolímeros de olefina, polimetacrilatos y copolímeros de bloque y de estrella de estireno/dieno hidrogenado. Dichos materiales poliméricos a menudo se denominan "mejoradores de VI sin dispersantes" porque no evitan que el barniz y/o el lodo en el aceite se depositen en las superficies internas del motor de combustión interna.

Para evitar la deposición de lodo en las piezas del motor, se añaden dispersantes, comúnmente denominados "dispersantes sin cenizas", a los aceites de motor. Estos dispersantes, que comúnmente tienen una cabeza polar que contiene nitrógeno que se asocia con el lodo en el aceite, y una larga porción de cola soluble en aceite, mantienen los materiales de lodo y barniz suspendidos en aceite y evitan que se formen depósitos dentro del motor. Los mejoradores de VI se pueden proporcionar con grupos funcionales que contienen nitrógeno que imparten capacidades de dispersante al mejorador de VI. Una tendencia en la industria ha sido el uso de dichos mejoradores "multifuncionales" de VI en lubricantes para reemplazar algunos o todos los dispersantes.

Los grupos funcionales que contienen nitrógeno pueden añadirse a un mejorador de VI polimérico injertando un resto que contiene nitrógeno en el esqueleto polimérico del mejorador de VI. Los procesos para el injerto de un resto que contiene nitrógeno en un polímero se conocen en la técnica e incluyen, por ejemplo, poner en contacto el polímero y el resto que contiene nitrógeno en presencia de un iniciador de radicales libres, ya sea puro, o en presencia de un disolvente. El iniciador de radicales libres puede generarse mediante cizallamiento (como en una extrusora) o por calentamiento de un precursor iniciador de radicales libres, tal como peróxido de hidrógeno.

Sin embargo, el injerto de un resto que contiene nitrógeno en un esqueleto polimérico, particularmente cuando se realiza un injerto por extrusión, degrada el polímero y también causa la reticulación entre las cadenas del polímero. Las cadenas de polímeros reticulados producen una serie de propiedades indeseables en el aceite de motor formulado. Las cadenas de polímero altamente reticuladas no se disuelven en aceite, y el polímero reticulado debe filtrarse del polímero soluble en aceite antes de su uso en la formulación de un aceite lubricante. El material insoluble en aceite, filtrado no tiene valor comercial. Además, los concentrados que contienen polímeros reticulados son a menudo gelatinosos a temperatura ambiente. Esto causa problemas de manejo ya que dichos fluidos no fluyen, o fluyen con dificultad, en condiciones de baja cizalladura. Dichas cadenas reticuladas también son sensibles al cizallamiento y, por lo tanto, proporcionan aceites lubricantes en los que la viscosidad depende en gran medida de la intensidad del cizallamiento al que está sometido el aceite.

La Patente de Estados Unidos N.º 5.141.996 y el documento EP 0377240A (su homólogo Europeo) divulga un proceso para la preparación de un polímero estrella injertado en el que un compuesto polar orgánico polimerizable que contiene nitrógeno (por ejemplo, 2-vinilpiridina o 4-vinilpiridina) se pone en contacto con polímeros estrella hidrogenados que comprenden un núcleo (por ejemplo, un agente de acoplamiento poli(polivinil-aromático) que tiene brazos poliméricos de homopolímeros hidrogenados, y copolímeros de dienos conjugados; copolímeros hidrogenados de dienos conjugados y arenos de monoalqueno; o mezclas de los anteriores, en un disolvente de aceite mineral, y en presencia de un iniciador de la polimerización por radicales libres y un agente de transferencia de cadena, un donante de pi electrones o un comonómero. El agente de transferencia de cadenas, un donante de pi electrones o un comonómero se describe como actuando como un inhibidor de acoplamiento. Los agentes de transferencia de cadena adecuados se describen como compuestos que contienen un átomo de hidrógeno activo, tal como alquilmercaptanos de cadena larga. El anisol y la N-vinilpirrolidona se describen como donantes de pi electrones adecuados y comonómeros, respectivamente. La presencia del agente de transferencia de cadena, donante de pi electrones o comonómero se describió que conducía a una reducción en el grado de reticulación entre los restos que contienen nitrógeno.

El documento WO 98/13443 describe un mejorador del índice de viscosidad multifuncional para composiciones de aceite lubricante que comprende un polímero en forma de estrella hidrogenado que comprende un núcleo de agente de acoplamiento de poli(polialqueno) y al menos cuatro brazos poliméricos unidos al núcleo. Se injertan de cinco a diez grupos funcionales N-vinil imidazol en cada uno de los brazos, brazos que comprenden homopolímeros y copolímeros hidrogenados de dienos conjugados, copolímeros hidrogenados de dienos conjugados y monoalqueno

arenos, y mezclas de los mismos. Dichos polímeros en forma de estrella se forman mediante un método en el que los brazos de núcleo y poliméricos se ponen en contacto, en un disolvente, en presencia de un iniciador de radicales libres. Se sugiere además que la reticulación entre los grupos N-vinil imidazol se puede minimizar si se introduce el N-vinilimidazol antes del iniciador de radicales libres.

5 El documento WO 99/21902 divulga un injerto de extrusora de N-vinilimidazol en un copolímero de etileno/propileno. Una característica del proceso divulgado es el uso de un disolvente polar o no polar para el monómero de injerto o el iniciador empleado. Se alega que el uso de un disolvente polar (preferiblemente agua) suprime las "reacciones de polimerización lateral no deseadas".

10 En el proceso divulgado en la patente de Estados Unidos n.º 4.146.489, la reticulación resultado del injerto de vinilpiridina o vinilimidazol se controla mediante la degradación posterior del producto en una bomba de engranajes, una extrusora o, preferiblemente, un homogeneizador.

15 La Patente de Estados Unidos N.º 4.292.414 describe un proceso para formar copolímeros de bloque injertados con anhídrido maleico con gelificación reducida, en el que el injerto se realiza en presencia de un "inhibidor de radicales", que puede ser un compuesto de fenol, un compuesto de fósforo, un compuesto de naftol, un compuesto de amina, un compuesto de quinona o un compuesto de azufre. Los inhibidores de radicales preferidos son compuestos de naftilamina, compuestos de fenilendiamina, compuestos de mercaptoalquilamina, compuestos de N-nitrosoamina, compuestos de quinolina y compuestos de fenotiazina.

20 La Patente de Estados Unidos N.º 4.506.056 sugiere que, en un proceso para la preparación de polímeros que contienen carboxilo (específicamente metacrilato de metilo injertado con anhídrido maleico), la reticulación se puede reducir mezclando el metacrilato de metilo, anhídrido maleico, un iniciador de radicales libres y un aditivo que inhibe la homopolimerización del anhídrido maleico pero no la del metacrilato de metilo. Los "aditivos" adecuados incluyen diversos compuestos que contienen nitrógeno, fósforo y azufre. Compuestos que contienen nitrógeno adecuados incluyen propionamida, estearamida, etilenbis(estearamida), N-metilacetamida, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N,N-dietil dodecanamida, N,N-dietil-m-toluamida, caprolactama, 2-pirrolidona, N-metilpirrolidona, N,N-dimetilanilina y N-óxido de 2,6-dimetilpiridina. (Véase también *J Polymer Science*, Parte A: Polymer Chemistry, Vol. 26, 1189-1198 (1988); *J. Polymer Science*, Polymer Letters, Vol. 20, 481-486 (1982) y *J. Polymer Science*, Polymer Letters, Vol. 21, 23-30 (1983), todos de Gaylord y Mehta y Degradation and Cross-linking of Ethylene-Propylene Copolymer Rubber on Reaction with Maleic Anhydride and/or Peroxides; *J. Applied Polymer Science*, Vol. 33, 2549-2558 (1987) de Gaylord, Mehta y Mehta.

30 El resumen del documento KR 9616625 divulga una composición de resina de estireno altamente estable de alta concentración de nitrilo. La resina se fabrica mediante una primera etapa en la que de 50 a 90 partes en peso de una mezcla monomérica del 50 al 80 % en peso de cianuro de vinilo, del 20 al 50 % en peso de un compuesto de vinilo aromático, el 5 % en peso o menos de un ácido carboxílico insaturado, o ésteres de los mismos, o un acetato de vinilo y el 15 % en peso o menos de un compuesto de vinil amida se polimerizan por injerto en presencia de 10 a 35 50 partes en peso de un látex de caucho y también en presencia de 0,001 a 2,0 partes en peso de un inhibidor de polimerización para preparar un polímero de injerto (A); una segunda etapa en la que se polimerizan del 50 al 80 % en peso de cianuro de vinilo, del 20 al 50 % en peso de un compuesto vinílico aromático y el 5 % en peso o menos de un ácido carboxílico insaturado o ésteres de los mismos, mientras se añaden 2,0 partes en peso o menos de un inhibidor de polimerización a la mezcla, para preparar un copolímero (B); o una tercera etapa en la que se usan 100 partes en peso de una resina de estireno proporcionada mezclando un copolímero (C) que consiste del 25 al 40 % en peso de cianuro de vinilo y del 60 al 75 % en peso de un compuesto de vinilo aromático que se usan en combinación con 3-6 partes en peso de un lubricante de uno o más de dos elementos seleccionados de cera de parafina, cera de polietileno, cera de polipropileno, ácido de etilenebis, éster de estearato, estearato de bario o estearato de calcio para formar la composición en la que el contenido de caucho en la composición está dentro del 45 intervalo del 10 al 30 % en peso.

El documento WO 9611959 reivindica y divulga un proceso para producir una composición polimérica injertada que comprende hacer reaccionar; (A) un copolímero seleccionado del grupo que consiste en un copolímero de una isomonoolefina C₄ a C₇ y un alquilestireno, un copolímero que contiene halógeno de una isomonoolefina C₄ a C₇ y un alquilestireno, y mezclas de los mismos, con; (B) un compuesto orgánico insaturado seleccionado del grupo que 50 consiste en un ácido carboxílico insaturado, un anhídrido de ácido carboxílico insaturado, amida, imida y éster y mezclas de los mismos, en presencia de un iniciador de radicales libres, en donde dicho polímero injertado tiene un peso molecular promedio en número de menos de aproximadamente 25.000.

El documento EP 0113138A reivindica y describe un proceso para la preparación de un producto adecuado como aditivo de aceite lubricante mediante la polimerización de uno o más (met)acrilatos de alquilo C₁₋₃₀, y opcionalmente al menos un monómero adicional en un disolvente, preferiblemente un aceite base, que contiene un polímero al menos parcialmente hidrogenado de un dieno conjugado y opcionalmente un monoalquenal areno, caracterizado por 55 que dicho polímero es un polímero en forma de estrella que comprende un núcleo y brazos poliméricos unidos a dicho núcleo en el que dichos brazos se seleccionan del grupo que consiste en: (i) homopolímeros al menos parcialmente hidrogenados y copolímeros al menos parcialmente hidrogenados de dienos conjugados; (ii)

copolímeros al menos parcialmente hidrogenados de dienos conjugados y monoalquénil arenos; (iii) homopolímeros y copolímeros de alquénil arenos; y (iv) mezclas de los mismos. Dicho monómero adicional opcional puede ser un monómero que contiene nitrógeno seleccionado del grupo que consiste en vinilpiperidina, vinilmorfolina, vinilpiperazina, vinilpiridina, vinilpirrolidona, vinilpirrol, vinilbenzopirrol, vinilquinolina, vinilindol, 2-metil-5-vinilpiridina y N-vinilimidazol. El monómero adicional opcional preferido puede ser 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, N-vinilpirrolidona o N-vinilimidazol.

Breve resumen de la invención

La invención, en breve resumen, se refiere a un método para injertar monómeros de injerto que contienen nitrógeno en polímeros de sustrato con una aparición reducida de reticulación. Específicamente, la invención se dirige al descubrimiento de que la presencia de ciertos compuestos de amida durante el injerto de monómero de injerto que contiene nitrógeno reduce la tendencia de los esqueletos a reticularse. Además, se ha encontrado que la presencia de ciertas amidas mejora el manejo de los sedimentos del polímero injertado resultante reduciendo el bloqueo. También se ha encontrado que la presencia de estas ciertas amidas reduce la viscosidad de los concentrados de los polímeros injertados en aceite, lo que hace que dichos concentrados sean más verticales/bombeables a temperatura ambiente, y reduciendo la turbidez asociada con dichos concentrados. Los concentrados de aceite mejorados también tienen menos probabilidades de gelificarse a temperaturas ambiente. Más específicamente, la presente invención proporciona un proceso para preparar polímeros injertados, cuyo método comprende poner en contacto un compuesto polar orgánico polimerizable que contiene nitrógeno, o monómero de injerto, con un polímero de sustrato en presencia de un iniciador de radicales libres, un inhibidor de acoplamiento amida, y opcionalmente, un diluyente o aceite disolvente.

En un segundo aspecto, la invención está dirigida a composiciones de aceite lubricante que contienen mejoradores de índice de viscosidad multifuncionales que comprenden esqueletos de polímero en los que se han injertado grupos funcionales que contienen nitrógeno.

Descripción detallada de la invención

Los polímeros de base o sustrato adecuados para la funcionalización y aminación por el proceso de esta invención incluyen homopolímeros y copolímeros de alfa olefinas que contienen de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, homopolímeros hidrogenados y copolímeros de diolefinas que contienen de 4 a aproximadamente 12 átomos de carbono, copolímeros hidrogenados de una o más diolefinas conjugadas y uno o más hidrocarburos monoalquénil aromáticos que contienen de 8 a aproximadamente 16 átomos de carbono. El polímero base puede ser de estructura en estrella o lineal.

Los polímeros hidrogenados pueden hidrogenarse selectiva, completa o parcialmente. La hidrogenación selectiva se refiere a un proceso en el que una porción sustancial de las insaturaciones etilénicas se hidrogenan, y todas, o porciones sustanciales, de las insaturaciones aromáticas iniciales se dejan sin hidrogenar. Los polímeros hidrogenados de diolefinas conjugadas y los copolímeros de diolefinas conjugadas y monoalquénil arenos se hidrogenan preferiblemente de manera selectiva de modo que más de aproximadamente el 95 %, y preferiblemente más de aproximadamente el 98 % de la insaturación etilénica inicial se elimina por hidrogenación. Preferiblemente, los polímeros hidrogenados están sustancialmente libres de insaturación etilénica. En el caso de los polímeros cónicos (véase ejemplos de A-A/B-B analizados más adelante), además del 95 %, y preferiblemente más del 98 % de hidrogenación para eliminar la insaturación etilénica, entre aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 35 % de las insaturaciones aromáticas están preferiblemente hidrogenadas.

Los polímeros que contienen menos de la cantidad indicada anteriormente de insaturación etilénica, en ciertas condiciones, presentarán un reticulado excesivo durante una reacción de funcionalización cuando la funcionalización se completa en un aparato de mezcla capaz de impartir un alto cizallamiento mecánico. Además, dependiendo de las condiciones del proceso, la escisión de las cadenas de polímero puede aumentar, lo que lleva a cantidades excesivas de materiales de bajo peso molecular que proporcionan una mala eficiencia de espesamiento en el aceite terminado.

Los polímeros de hidrocarburo útiles incluyen los preparados en masa, suspensión, solución o emulsión. Como es bien sabido, la polimerización de monómeros para producir polímeros de hidrocarburo se puede lograr utilizando iniciadores de radicales libres, catiónicos y aniónicos o catalizadores de polimerización, tales como catalizadores de metales de transición usados para catalizadores de tipo Ziegler-Natta y de tipo metaloceno.

Se puede utilizar un amplio intervalo de polímeros de peso molecular como el polímero base de la presente invención. En general, cuanto mayor sea el peso molecular del polímero, menos polímero se requerirá para lograr una viscosidad dada en una composición de aceite lubricante. La configuración del polímero también afecta al peso molecular aceptable.

El término "peso molecular promedio en número", como se usa en el presente documento, se refiere al peso en promedio en número medido por cromatografía de permeación de gel ("GPC") con un estándar de poliestireno. En general, los pesos moleculares promedio en número de entre aproximadamente 200.000 y aproximadamente

1.500.000 son aceptables, y entre aproximadamente 350.000 y aproximadamente 900.000 son preferidos, y entre aproximadamente 350.000 y aproximadamente 800.000 son mucho más preferidos para el polímero base cuando el polímero base es un polímero hidrogenado con una configuración en estrella de una o más olefinas conjugadas o un polímero de configuración en estrella de una o más alfa olefinas. Cuando el polímero base es un copolímero de configuración en estrella que contiene más de aproximadamente el 3 % en peso de monoalquénil arenos, el peso molecular promedio en número es preferiblemente de entre aproximadamente 350.000 y aproximadamente 800.000.

Cuando el polímero de base es un copolímero de monoalquénil areno y alfa olefinas polimerizadas, diolefinas polimerizadas hidrogenadas o combinaciones de las mismas, la cantidad de monoalquénil areno en el polímero base es preferiblemente de entre aproximadamente el 5 % y aproximadamente el 40 % en peso del polímero de base. Para dichos polímeros, son aceptables los pesos moleculares promedio en número de entre aproximadamente 85.000 y aproximadamente 300.000.

Los pesos moleculares mínimos preferidos para la funcionalización y la aminación por el método de la presente invención también están limitados por el peso molecular necesario para que el polímero de base particular sea un sólido a temperatura ambiente y presión atmosférica. Normalmente, los polímeros líquidos: es decir, los polímeros que son líquidos a temperatura y presión estándar no se procesan bien, en general, en equipos de mezcla capaces de impartir alta energía mecánica, tal como una extrusora. Como resultado, los polímeros que tienen un peso molecular suficientemente alto para ser sólidos a temperaturas y presiones estándar se usarán, generalmente, en el método de esta invención. Además, debe observarse que la degradación química, térmica y por cizallamiento que se produce en el aparato de mezcla aumenta con el aumento del peso molecular del polímero. La cantidad de degradación se reduce significativamente con el método de esta invención y, como resultado, el método de esta invención puede ponerse en práctica con polímeros de peso molecular más alto que el practicado en el proceso de extrusión de la técnica anterior. Generalmente, sin embargo, el método de esta invención no se usará con polímeros que tengan un peso molecular suficientemente grande como para dar como resultado una degradación del polímero de más de aproximadamente el 30 % durante el proceso de injerto con extrusora.

Los polímeros aceptables como el polímero base de la presente invención incluyen homopolímeros y copolímeros de alfa olefinas que contienen de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, tales como copolímeros de etileno-propileno, así como los derivados hidrogenados de homopolímeros y copolímeros tales como se describen en las patentes de Estados Unidos N.º 3.135.716; 3.150.209; 3.496.154; 3.498.960; 4.145.298 y 4.238.202. En general, los polímeros enseñados por estas patentes pueden ser polímeros de uno o más dienos conjugados que contienen de 4 a aproximadamente 12 átomos de carbono, como 1,3-butadieno, isopreno, piperileno, metilpentadieno, fenilbutadieno, 3,4-dimetil-1,3-hexadieno, 4,5-dietil-1,3-octadieno. Las diolefinas conjugadas preferidas son aquellas que contienen de 4 a 8 átomos de carbono. Además, uno o más de los átomos de hidrógeno en las diolefinas conjugadas pueden estar sustituidos con halógeno. Los polímeros indicados por estas patentes también pueden ser copolímeros de una o más de las diolefinas conjugadas mencionadas anteriormente y uno o más de otros monómeros. Otros monómeros que pueden usarse incluyen estirenos sustituidos con arilo, estirenos sustituidos con alcoxi, vinil naftaleno, vinilnaftalenos sustituidos con alquilo. Los polímeros indicados por estas referencias que pueden hidrogenarse y que serían útiles en el método de la presente invención incluyen polímeros aleatorios, polímeros cónicos y copolímeros de bloques.

Los polímeros útiles en el método de la presente invención también incluyen derivados hidrogenados y selectivamente hidrogenados de copolímeros de bloque y polímeros de bloque cónicos tales como se indican, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos N.º 3.231.635; 3.265.765; 3.322.856; 3.772.196; 5.223.579 y 5.278.252. Los polímeros que son aceptables como el polímero base incluyen además derivados hidrogenados y selectivamente hidrogenados de polímeros en forma de estrella, tal como se indican, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos N.º 4.033.888; 4.077.893; 4.141.847; 4.391.949 y 4.444.953. Los métodos para formar polímeros en forma de estrella se describen, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos N.º 4.116.917 y 4.156.673. Los polímeros en forma de estrella se denominan, como alternativa, polímeros radiales, y también pueden denominarse adecuadamente polímeros ramificados.

Los copolímeros de bloques lineales, que se hidrogenan y luego se funcionalizan con el método de esta invención, pueden representarse mediante la siguiente fórmula general:



en la que:

A es un bloque polimérico que comprende predominantemente unidades de monómero de hidrocarburo aromático monoalquénilo;

B es un bloque polimérico que comprende predominantemente unidades monoméricas de diolefina conjugadas;

x y z son, independientemente, un número igual a 0 o 1; y

y es un número entero que varía de 1 a aproximadamente 15.

Los copolímeros de bloques lineales cónicos, que se hidrogenan selectivamente y luego se funcionalizan utilizando el método de esta invención, pueden representarse mediante la siguiente fórmula general:



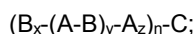
5 en la que:

A es un bloque polimérico que comprende predominantemente unidades de monómero de hidrocarburo aromático monoalquénico;

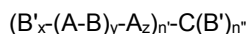
B es un bloque polimérico que comprende predominantemente unidades monoméricas de diolefina conjugadas; y

10 A/B es un segmento cónico que contiene tanto unidades de hidrocarburo aromático de monoalquénico como de diolefina conjugadas.

Los polímeros radiales o en estrella que pueden hidrogenarse y luego funcionalizarse con el método de esta invención, y son preferidos, pueden representarse, en general, mediante la siguiente fórmula general:



15 y



en las que:

A, B, x, y y z son como se han definido previamente;

n es un número de 3 a 30;

20 C es el núcleo del polímero radial formado con un agente de acoplamiento polifuncional;

B' es un bloque polimérico que comprende predominantemente unidades de diolefina conjugadas, cuyo B' puede ser igual o diferente de B; y

n' y n" son números enteros que representan el número de cada tipo de brazo y la suma de n' y n" será un número de 3 a 30.

25 Como se usa en el presente documento en relación con la composición de bloques de polímeros, significa predominantemente que el monómero especificado o el tipo de monómero que es el componente principal en ese bloque de polímeros está presente en una cantidad de al menos el 85 % en peso del bloque.

30 Los polímeros base preparados con diolefinas contendrán insaturación etilénica, y dichos polímeros se hidrogenarán antes de hacer reaccionar los polímeros base con un compuesto alfa-beta etilénicamente insaturado que contiene la funcionalidad de carboxilo o derivado carboxilo en el proceso de esta invención. Cuando el polímero se hidrogena, la hidrogenación se puede lograr utilizando cualquiera de las técnicas conocidas en la técnica anterior. Por ejemplo, la hidrogenación se puede lograr de tal manera que tanto la insaturación etilénica como la aromática se conviertan (saturen) usando métodos como los que se enseñan, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos N.º 3.113.986 y 3.700.633, o la hidrogenación se puede realizar de manera selectiva de modo que una porción significativa de la insaturación etilénica se convierta, mientras que poca o ninguna insaturación aromática se convierte como se enseña, por ejemplo, en las Patentes de Estados Unidos N.º 3.634.595; 3.670.054; 3.700.633 y Re 27.145. Cualquiera de estos métodos también podría usarse para hidrogenar polímeros que contienen solo insaturación etilénica y que están libres de insaturación aromática.

40 Los polímeros de base adecuados para la reacción pueden incluir mezclas de polímeros lineales como se divulga anteriormente, pero que tienen diferentes pesos moleculares y/o diferentes contenidos de alquénil-aromáticos, así como mezclas de polímeros estrella que tienen diferentes pesos moleculares y/o diferentes contenidos de alquénil-aromáticos. Como alternativa, se pueden usar mezclas de polímeros estrella y polímeros lineales que tienen diferentes pesos moleculares y/o diferentes contenidos de alquénil-aromáticos. El uso de dos o más polímeros diferentes puede ser preferido a un solo polímero dependiendo de las propiedades reológicas que el producto pretende impartir cuando se usa para producir un aceite de motor formulado.

45 Los monómeros de injerto que contienen nitrógeno específicos que, cuando se injertan, proporcionan propiedades de dispersión a polímeros útiles como mejoradores de VI en composiciones de aceite lubricante incluyen N-vinilimidazol; 1-vinil-2-pirrolidinona; N-alilimidazol; 1-vinilpirrolidinona; 2-vinilpiridina; 4-vinilpiridina; N-metil-N-

vinilacetamida; dialil formamida; N-metil-N-alil formamida; N-etil-N-alil formamida; N-ciclohexil-N-alil formamida; 2-metil-1-vinilimidazol; 3-metil-1-vinilpirazol; N-vinilpurina; N-vinilpiperazinas; vinilpiperidinas; vinilmorfolinas y aminopropilimidazol, así como combinaciones de estos materiales u otros materiales similares. Más ampliamente, cualquier monómero etilénicamente insaturado, alifático o aromático que contenga nitrógeno que tenga de 2 a aproximadamente 50 átomos de carbono, así como combinaciones de dichos monómeros, se contempla para su uso como monómeros injertables en el presente documento. De los monómeros injertables que contienen nitrógeno indicados, se prefiere N-vinilimidazol. La cantidad de monómero de injerto que contiene nitrógeno dependerá, en cierta medida, de la naturaleza del polímero de sustrato y del nivel de dispersión requerido del polímero injertado. Para impartir características de dispersión a los copolímeros de bloques tanto en estrella como lineales, la cantidad de monómero injertado que contiene nitrógeno está adecuadamente entre aproximadamente el 0,4 y aproximadamente el 2,2 % en peso, preferiblemente de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 1,8 % en peso, más preferiblemente de aproximadamente el 0,6 a aproximadamente el 1,2 % en peso, basado en el peso total de polímero injertado.

Cualquiera de los iniciadores de radicales libres conocidos en la técnica anterior como eficaces en una reacción de injerto del tipo contemplado en el presente documento se puede usar como el iniciador de radicales libres en el método de esta invención. Los iniciadores de radicales libres adecuados incluyen los diversos peróxidos orgánicos e hidroperóxidos, así como los diversos compuestos azo orgánicos. Los peróxidos orgánicos típicos incluyen peróxido de benzoilo, peroxipivalato de t-butilo, peróxido de 2,4-diclorobenzoilo, peróxido de decanoilo, peróxido de propionilo, peróxido de hidroxihexilo, peróxido de ciclohexanona, peróxido de t-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de laurilo. Los hidroperóxidos típicos incluyen hidroperóxido de t-butilo y 2,5-dimetil-2,5-di (butilperoxi)hexano. Los iniciadores azo orgánicos típicos incluyen 2,2-azobis (2-metilpropionitrilo), 2,2-azobis (2-metilvaleronitrilo), 4,4'-azobis (ácido 4-cianoalélico). Los iniciadores de radicales libres particularmente preferidos incluyen el peróxido de t-butilo; 1,1-bis (t-butil-peroxi)3,3,5-trimetilciclohexano; peróxido de t-butil-cumilo y 2,5-dimetil-2,5-di (t-butilperoxi)hexano.

El inhibidor de acoplamiento de amida es una amida seleccionada del grupo que consiste en amidas primarias de ácidos grasos saturados e insaturados, tales como estearamida, palmitamida y oleamida. Además de reducir la reticulación, se ha encontrado que la oleamida reduce mejor la tendencia de los sedimentos formados con el polímero injertado al bloqueo. Además, se ha encontrado que la oleamida reduce mejor la viscosidad de los concentrados que contienen el polímero resultante en aceite. Además, en la medida en que la oleamida sin reaccionar sobrevive a las condiciones de reacción, permite la producción de gránulos de productos no turbios que son solubles cuando se disuelven en aceite. Aún adicionalmente, en la medida en que la oleamida sin reaccionar sobrevive a las condiciones de reacción, se sabe que la oleamida actúa como un modificador de fricción cuando se usa en aceite lubricante. La reducción de la fricción puede mejorar los beneficios de ahorro de combustible lubricante. Por lo tanto, se prefiere el uso de oleamida como el inhibidor de acoplamiento de amida. Para tener un efecto en la reticulación, el inhibidor de acoplamiento de amida debe estar presente, durante la reacción de injerto en una cantidad del 0,4 % en peso al 1,7 % en peso, preferiblemente del 0,7 % en peso al 1,3 % en peso, más preferiblemente del 0,9 % en peso al 1,1 % en peso, en base al peso del polímero de sustrato cargado.

En general, se puede usar cualquier hidrocarburo líquido adecuado como disolvente o diluyente opcional para el polímero modificado de acuerdo con el método de esta invención. Un hidrocarburo líquido será un diluyente adecuado si es compatible con polímeros de olefinas o poliolefinas pero no es compatible con polímeros de hidrocarburos aromáticos. Tal diluyente tendería a hinchar la porción de monómero de olefina del polímero sin afectar a la porción de monómero de hidrocarburo aromático del polímero cuando el polímero contiene una porción aromática. El hidrocarburo líquido puede ser un compuesto puro, pero generalmente será una mezcla de compuestos tal como estaría contenida en una fracción de destilado de petróleo. Sin embargo, es importante que el diluyente permanezca líquido durante todo el procesamiento. Por lo tanto, es importante que el diluyente tenga un punto de ebullición por encima de la temperatura máxima que se encontrará durante las etapas de procesamiento. Preferiblemente, el diluyente será una fracción de destilado de petróleo neutro que hierve generalmente en los intervalos de ebullición del aceite combustible y/o del aceite lubricante. Más preferiblemente, el diluyente tendrá una gravedad específica de aproximadamente 0,9, un IBP de ASTM de aproximadamente 376,7 °C (710 °F) y un punto de ebullición del 90 % de ASTM de aproximadamente 462,8 °C (865 °F).

En el injerto con extrusora, a veces se prefiere el uso de aceite diluyente. Cuando se usa, el aceite diluyente está presente en una cantidad entre aproximadamente el 3 % y aproximadamente el 15 % en peso basado en el polímero base. Preferiblemente, el aceite diluyente está presente en una cantidad entre aproximadamente el 5 % y el 12 % y mucho más preferiblemente entre aproximadamente el 6 % y el 11 % en peso. Las cantidades más bajas de diluyente no producen beneficios significativos sobre los procesos sin diluyentes. Los niveles más altos de diluyente dan como resultado menores eficiencias de las reacciones de funcionalización y aminación. La menor eficiencia de reacción da como resultado que los reactivos sin reaccionar estén presentes en la composición del producto. Estos reactantes son generalmente componentes no deseables en las composiciones del producto. Mayores cantidades de aceite diluyente también diluyen innecesariamente el producto terminado, dando como resultado altos costes, mayores volúmenes, más flujo frío y una manipulación más difícil sin ventaja.

El polímero, diluyente, iniciador de radicales libres, el monómero injertable que contiene nitrógeno y el inhibidor de

acoplamiento se ponen en contacto a una temperatura y presión suficientes para asegurar que tanto el polímero como el monómero injertable están en la fase líquida o fundida cuando tiene lugar la reacción. Los reactantes se ponen en contacto preferiblemente en un dispositivo de mezcla capaz de impartir alta energía mecánica tal como una extrusora, un mezclador Banbury, un mezclador de cuchillas sigma. Estos dispositivos se denominan en el presente documento extrusoras.

En general, el proceso para producir polímeros funcionalizados se realiza de la siguiente manera: la miga de polímero y la amida primaria se cargan en la tolva de alimentación de una extrusora. La tolva de alimentación proporciona la miga a la entrada de alimentación de la extrusora a una velocidad establecida. A medida que la miga comienza a fundirse en la extrusora, el monómero de injerto se introduce en el cilindro de la extrusora a través de un sistema de inyección. El monómero, generalmente en disolvente, se mezcla en estado fundido con el polímero a través de un puerto de inyección y el peróxido orgánico, usualmente en aceite diluyente, se introduce en la extrusora a través de un segundo puerto de inyección aguas abajo. Posteriormente, la masa fundida del polímero pasa por una ventilación de vacío donde se eliminan el reactivo sin reaccionar y los subproductos volátiles. El polímero se suministra entonces a través de una placa de matriz y se granula en agua antes de someterse a deshidratación, secado y envasado. La temperatura del cilindro de la extrusora, la velocidad del husillo, el iniciador de radicales libres y las concentraciones monoméricas son factores que afectan a la composición del producto. Dependiendo de las condiciones empleadas, no todos los monómeros reaccionarán, y el monómero, así como los subproductos, se recuperan a través de la ventilación de reacción. Preferiblemente, la funcionalización del injerto se realiza en presencia de aproximadamente el 0,02 a aproximadamente el 1 % en peso, con respecto al peso del sustrato polimérico, de un iniciador de radicales libres.

Para el monómero de amina heterocíclico N-vinil imidazol, se puede usar una solución de acetona para introducir el monómero en la extrusora. Dependiendo de las condiciones de la extrusora, a veces también es posible añadir el monómero a la extrusora sin disolvente. El iniciador de peróxido se puede añadir en aceite diluyente. Generalmente se usa una relación en peso de 50/50 de iniciador con respecto a aceite diluyente, aunque no se excluyen otras relaciones. El inhibidor de acoplamiento puede mezclarse previamente con la miga de polímero antes de introducir la miga en la tolva.

El proceso para preparar los polímeros injertados se puede realizar a una temperatura entre aproximadamente 200 °C y 275 °C, pero preferiblemente se encuentra entre aproximadamente 220 °C y aproximadamente 250 °C, con un injerto de aproximadamente 225 °C a aproximadamente 240 °C dando resultados óptimos con respecto a las características de pérdida de cizallamiento del producto final. La temperatura en la zona de entrada o en las zonas en las que se introducen los materiales de alimentación a la extrusora se mantendrá generalmente a una temperatura por debajo de las temperaturas de la zona de reacción principal para maximizar la mezcla antes de que la velocidad de reacción se optimice mediante el aumento de la temperatura. Preferiblemente, el polímero se mantiene a una temperatura inferior a 210 °C en el punto en el que se introduce el N-vinilimidazol. También se prefiere una temperatura de no más de 210 °C en el punto en el que se introduce el iniciador de radicales libres. El tiempo de residencia durante el cual el polímero se somete a una funcionalización en la extrusora es del orden de segundos o minutos, en lugar de horas, como es el caso de los procesos de funcionalización de soluciones de la técnica anterior.

La cantidad de iniciador de polimerización de radicales libres se elige adecuadamente para equilibrar la producción de los sitios de injerto necesarios en el polímero de sustrato (y, por lo tanto, el número de cadenas injertadas), y la longitud de cadena de las cadenas injertadas, siendo generalmente adecuadas cantidades dentro del intervalo de aproximadamente el 0,05 y aproximadamente el 0,15 % en peso, con aproximadamente el 0,1 % en peso, en base al peso del polímero de sustrato.

Los polímeros injertados de esta invención tienen un valor particular como aditivos mejoradores de VI de dispersante ("DVII") multifuncionales para aceites lubricantes. Por lo tanto, una realización adicional de la invención proporciona una composición de aceite lubricante que comprende una cantidad principal de aceite de viscosidad lubricante y una proporción menor, adecuadamente del 0,15 al 20 % en peso, del polímero injertado.

Las composiciones de aceite lubricante de la presente invención comprenden una cantidad principal de un aceite de viscosidad lubricante. Los aceites de viscosidad lubricante útiles en el contexto de la presente invención pueden seleccionarse de aceites lubricantes naturales, aceites lubricantes sintéticos y mezclas de los mismos. El aceite lubricante puede variar en viscosidad de aceites minerales destilados ligeros a aceites lubricantes pesados tales como aceites para motores de gasolina, aceites lubricantes minerales y aceites diesel para trabajos pesados. Generalmente, la viscosidad del aceite varía de aproximadamente 2 centistokes a aproximadamente 40 centistokes, especialmente de aproximadamente 4 centistokes a aproximadamente 20 centistokes, según se mide a 100 °C.

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 disolventes o tratados con ácidos de los tipos parafinicos, nafténicos y mixtos parafinicos-nafténicos. Los aceites de viscosidad lubricante derivados del carbón o el esquistos también sirven como aceites básicos útiles.

Los aceites lubricantes sintéticos incluyen aceites de hidrocarburo y aceites de hidrocarburo sustituidos con halo tales como olefinas polimerizadas e interpolimerizadas (por ejemplo, polibutilenos, polipropilenos, copolímeros de propileno-isobutileno, polibutilenos clorados, poli(1-hexenos), poli(1-octenos), poli(1-decenos)); alquilbencenos (por ejemplo, dodecibencenos, tetradecibencenos, dinonibencenos, di(2-etilhexil)bencenos); polifenilos (por ejemplo, bifenilos, terfenilos, polifenoles alquilados); y difenil éteres alquilados y difenil sulfuros alquilados y derivados, análogos y homólogos de los mismos.

Los polímeros e interpolímeros de óxido de alquileo y derivados de los mismos donde los grupos hidroxilo terminales se han modificado por esterificación, eterificación, etc., constituyen otra clase de aceites lubricantes sintéticos conocidos. Estos se ilustran por polímeros de polioxialquileo preparados por polimerización de óxido de etileno u óxido de propileno, y los alquil y aril éteres de polímeros de polioxialquileo (por ejemplo, metilpoliisopropilenglicol éter que tiene un peso molecular de 1000 o difenil éter de polietilenglicol que tiene un peso molecular de 1000 a 1500); y ésteres mono y policarboxílicos de los mismos, por ejemplo, los ésteres de ácido acético, los ésteres mixtos de ácidos grasos C_3 - C_8 y el diéster de oxo ácido C_{13} de tetraetilenglicol.

Otra clase adecuada de aceites lubricantes sintéticos comprende los ésteres de ácidos dicarboxílicos (por ejemplo, ácido ftálico, ácido succínico, ácidos alquil succínicos y ácidos alqueniilsuccínicos, ácido maleico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido adipico, dímero de ácido linoleico, ácido malónico, ácidos alquilmalónicos, ácidos alqueniil malónicos) con una diversidad de alcoholes (por ejemplo, alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol dodecílico, alcohol 2-etilhexílico, etilenglicol, dietilenglicol monoéter, propilenglicol). Los ejemplos específicos de dichos ésteres incluyen adipato de dibutilo, sebacato de di(2-etilhexilo), fumarato de di-n-hexilo, sebacato de dioctilo, azelato de diisooctilo, azelato de diisododecilo, ftalato de dioctilo, ftalato de didecilo, sebacato de dieicosilo, el 2-etilhexil diéster de dímero de ácido linoleico, y el éster complejo formado haciendo reaccionar un mol de ácido sebácico con dos moles de tetraetilenglicol y dos moles de ácido 2-etilhexanoico.

Los ésteres útiles como aceites sintéticos también incluyen los fabricados a partir de ácidos monocarboxílicos C_5 a C_{12} y polioles y ésteres de polioles tales como neopentilglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol.

Los aceites a base de silicio, tales como los aceites de polialquil-, poliaril-, polialcoxi- o poliariloxisilicona y aceites de silicato comprenden otra clase útil de lubricantes sintéticos; dichos aceites incluyen silicato de tetraetilo, silicato de tetraisopropilo, tetra-(2-etilhexil)silicato, tetra-(4-metil-2-etilhexil)silicato, tetra-(p-terc-butil-fenil) silicato, 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.

En los lubricantes de la presente invención se pueden usar aceites sin refinar, refinados y re-refinados. Los aceites sin refinar son aquellos que se obtienen directamente de una fuente natural o sintética sin un tratamiento de purificación adicional. Por ejemplo, un aceite de esquisto obtenido directamente de las operaciones de retorta; aceite de petróleo obtenido directamente de la destilación; o aceite de éster obtenido directamente de una esterificación y utilizado sin tratamiento adicional, sería un aceite sin refinar. Los aceites refinados son similares a los aceites sin refinar, excepto que el aceite se trata adicionalmente en una o más etapas de purificación para mejorar una o más propiedades. Los expertos en la técnica conocen muchas de estas técnicas de purificación, tales como destilación, extracción con disolventes, extracción con ácido o base, filtración y percolación. Los aceites re-refinados se obtienen mediante procesos similares a los utilizados para proporcionar aceites refinados, pero comienzan con el aceite que ya se ha utilizado en servicio. Dichos aceites re-refinados también se conocen como aceites recuperados o reprocesados y, a menudo, se someten a un procesamiento adicional usando técnicas para eliminar los aditivos usados y los productos de descomposición del aceite.

Los copolímeros que se están funcionalizando en la presente invención se han usado durante mucho tiempo en composiciones de aceite lubricante como mejoradores del índice de viscosidad sin dispersante (VII). Como se ha mencionado anteriormente, cuando uno de estos polímeros se reemplaza por un equivalente funcionalizado con nitrógeno, la cantidad de dispersante sin cenizas en la formulación puede disminuir en al menos aproximadamente el 25 por ciento, dependiendo de la cantidad de mejorador del índice de viscosidad del dispersante (DVII) usado en la composición del aceite.

En la presente invención se puede usar cualquiera de los dispersantes sin cenizas que se usan normalmente en composiciones de aceite lubricante de este tipo. Típicamente, estos dispersantes sin cenizas son poliolefinas de peso molecular relativamente bajo que se han funcionalizado por cloración o maleación con o sin condensaciones posteriores que se realizan a través del anhídrido succínico. Las poliolefinas típicas utilizadas son copolímeros de etileno, polibutenos y poliisobutenos que tienen un peso molecular promedio en número entre aproximadamente 500 y 5000. El derivado de anhídrido succínico de la poliolefina se puede fabricar a partir de la poliolefina clorada o a través de una reacción de injerto de peróxido. Reacciones de derivatización adicionales típicas son la esterificación con alcoholes polihídricos, tal como pentaeritritol, o amidación con poliaminas, tal como polietilen poliaminas.

Además de los dispersantes, también pueden incorporarse otros aditivos en las composiciones de aceite lubricante

de la invención para permitir que cumplan requisitos particulares. Ejemplos de aditivos que pueden incluirse en las composiciones de aceite lubricante son detergentes, inhibidores de óxido de metal, mejoradores del índice de viscosidad, inhibidores de corrosión, inhibidores de oxidación, modificadores de fricción, agentes antiespumantes, agentes antidesgaste y depresores del punto de vertido. Algunos se analizan con más detalle a continuación.

5 Los detergentes que contienen metal o que forman cenizas funcionan tanto como detergentes para reducir o eliminar depósitos, así como neutralizadores de ácidos o inhibidores de la oxidación, reduciendo de este modo el desgaste y la corrosión y prolongando la vida útil del motor. Los detergentes generalmente comprenden una cabeza polar con una larga cola hidrófoba, comprendiendo la cabeza polar una sal metálica de un compuesto orgánico ácido. Las sales pueden contener una cantidad sustancialmente estequiométrica del metal, en cuyo caso usualmente se describen como sales normales o neutras, y típicamente tendrán un número de base total o TBN (como puede medirse mediante ASTM D2896) de 0 a 80. Se puede incorporar una gran cantidad de una base metálica haciendo reaccionar el exceso de compuesto metálico (por ejemplo, un óxido o hidróxido) con un gas ácido (por ejemplo, dióxido de carbono). El detergente sobrebasificado resultante comprende un detergente neutralizado como la capa exterior de una micela de base metálica (por ejemplo, carbonato). Dichos detergentes sobrebasificados pueden tener un TBN de 150 o más, y típicamente tendrán un TBN de 250 a 450 o más.

Los detergentes que se pueden usar incluyen sulfonatos sobrebasificados y neutros solubles en aceite, fenatos, fenatos sulfurados, tiofosfonatos, salicilatos y naftenatos y otros carboxilatos solubles en aceite de un metal, particularmente los metales alcalinos o alcalinotérreos, por ejemplo, sodio, potasio, litio, calcio y magnesio. Los metales más utilizados son el calcio y el magnesio, que pueden estar presentes en los detergentes utilizados en un lubricante y en mezclas de calcio y/o magnesio con sodio. Los detergentes metálicos particularmente convenientes son los sulfonatos de calcio neutros y sobrebasificados que tienen TBN de 20 a 450 TBN, y los fenatos de calcio neutros y sobrebasificados, y los fenatos sulfurados que tienen un TBN de 50 a 450. Se pueden usar combinaciones de detergentes, ya sean sobrebasificados o neutros, o ambos.

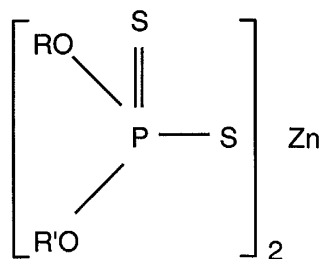
Los sulfonatos se pueden preparar a partir de ácidos sulfónicos que se obtienen típicamente mediante la sulfonación de hidrocarburos aromáticos sustituidos con alquilo, tales como los obtenidos a partir del fraccionamiento del petróleo o mediante la alquilación de hidrocarburos aromáticos. Los ejemplos incluyen los obtenidos por alquilación de benceno, tolueno, xileno, naftaleno, difenilo o sus derivados de halógeno, tales como clorobenceno, clorotolueno y cloronaftaleno. La alquilación se puede realizar en presencia de un catalizador con agentes alquilantes que tienen de aproximadamente 3 a más de 70 átomos de carbono. Los alquilsulfonatos generalmente contienen de aproximadamente 9 a aproximadamente 80 o más átomos de carbono, preferiblemente de aproximadamente 16 a aproximadamente 60 átomos de carbono por resto aromático sustituido con alquilo.

Los sulfonatos solubles en aceite o ácidos alcaril sulfónicos pueden neutralizarse con óxidos, hidróxidos, alcóxidos, carbonatos, carboxilatos, sulfuros, hidrosulfuros, nitratos, boratos y éteres del metal. La cantidad de compuesto metálico se elige teniendo en cuenta el TBN deseado del producto final, pero típicamente varía de aproximadamente el 100 al 220 % en peso (preferiblemente al menos el 125 % en peso) de lo requerido estequiométricamente.

Las sales metálicas de fenoles y fenoles sulfurados se preparan por reacción con un compuesto metálico apropiado, tal como un óxido o hidróxido, y los productos neutros o sobrebasificados se pueden obtener por métodos bien conocidos en la técnica. Los fenoles sulfurados pueden prepararse haciendo reaccionar un fenol con azufre o un compuesto que contiene azufre, tal como sulfuro de hidrógeno, monohaluro de azufre o dihaluro de azufre, para formar productos que generalmente son mezclas de compuestos en los que 2 o más fenoles están puenteados por puentes que contienen azufre.

Las sales metálicas de ditiofosfato de dihidrocarbilo se usan frecuentemente 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 cinc se usan más comúnmente en aceite lubricante en cantidades del 0,1 al 10, preferiblemente del 0,2 al 2 % en peso, en base al peso total de la composición de aceite lubricante. Se pueden preparar de acuerdo con técnicas conocidas formando primero un ácido dihidrocarbilo ditiofosfórico (DDPA), usualmente por reacción de uno o más alcohol o un fenol con P_2S_5 y luego neutralizando el DDPA formado con un compuesto de cinc. Por ejemplo, un ácido ditiofosfórico se puede hacer haciendo reaccionar mezclas de alcoholes primarios y secundarios. Como alternativa, se pueden preparar múltiples ácidos ditiofosfóricos en los que los grupos hidrocarbilo en uno tienen un carácter completamente secundario y los grupos hidrocarbilo en los otros tienen un carácter completamente primario. Para fabricar la sal de cinc, se podría usar cualquier compuesto de cinc básico o neutro, pero los óxidos, hidróxidos y carbonatos se emplean mucho más generalmente. Los aditivos comerciales frecuentemente contienen un exceso de cinc debido al uso de un exceso del compuesto básico de cinc en la reacción de neutralización.

Los dihidrocarbilo ditiofosfatos de cinc preferidos son sales solubles en aceite de ácidos dihidrocarbilo ditiofosfóricos y pueden representarse por la siguiente fórmula:



en la que R y R' pueden ser radicales hidrocarbilo iguales o diferentes que contienen de 1 a 18, preferiblemente de 2 a 12, átomos de carbono e incluyendo radicales tales como radicales alquilo, alqueniilo, arilo, arilalquilo, alcarilo y cicloalifáticos. Particularmente preferidos como grupos R y R' son grupos alquilo de 2 a 8 átomos de carbono. Por lo tanto, los radicales pueden ser, por ejemplo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, amilo, n-hexilo, i-hexilo, n-octilo, decilo, dodecilo, octadecilo, 2-etilhexilo, fenilo, butilfenilo, ciclohexilo, metilciclopentilo, propenilo, butenilo. Para obtener la solubilidad en aceite, el número total de átomos de carbono (es decir, R y R') en el ácido ditioposfórico será generalmente de aproximadamente 5 o más. Por lo tanto, el dihidrocarbilo ditioposfato de cinc puede comprender dialquil ditioposfatos de cinc. La presente invención puede ser particularmente útil cuando se usa con composiciones lubricantes que contienen niveles de fósforo de aproximadamente el 0,02 a aproximadamente el 0,12 % en peso, preferiblemente de aproximadamente el 0,03 a aproximadamente el 0,10 % en peso, más preferiblemente de aproximadamente el 0,05 a aproximadamente el 0,08 % en peso, en base al peso total de la composición.

Los inhibidores de la oxidación o los antioxidantes reducen la tendencia de los aceites minerales a deteriorarse durante el servicio. El deterioro oxidativo se puede evidenciar por el lodo en el lubricante, los depósitos de tipo barniz en las superficies metálicas, y por el crecimiento de la viscosidad. Dichos inhibidores de la oxidación incluyen fenoles impedidos, sales de metales alcalinotérreos de alquilfenoltioésteres que tienen preferiblemente cadenas laterales de alquilo C₅ a C₁₂, nonilfenol sulfuro de calcio, fenatos solubles en aceite y fenatos sulfurados, hidrocarburos fosfosulfurados o sulfurados, ésteres de fósforo, tiocarbamatos metálicos, compuestos de cobre solubles en aceite como se describe en la Patente de Estados Unidos N.º 4.867.890, y compuestos que contienen molibdeno.

Las aminas aromáticas constituyen otra clase de compuestos que se usan frecuentemente para la antioxidancia. Las aminas aromáticas solubles en aceite típicas que tienen al menos dos grupos aromáticos unidos directamente a una amina nitrógeno contienen de 6 a 16 átomos de carbono. Las aminas pueden contener más de dos grupos aromáticos. Los compuestos que tienen un total de al menos tres grupos aromáticos en los que dos grupos aromáticos están unidos por un enlace covalente o por un átomo o grupo (por ejemplo, un átomo de oxígeno o azufre, o un grupo -CO-, -SO₂- o alquileo) y dos se unen directamente a una amina nitrógeno, también se consideran aminas aromáticas que tienen al menos dos grupos aromáticos unidos directamente al nitrógeno. Los anillos aromáticos están típicamente sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados de grupos alquilo, cicloalquilo, alcoxi, ariloxi, acilo, acilamino, hidroxilo y nitro. La cantidad de cualquiera de dichas aminas aromáticas solubles en aceite que tienen al menos dos grupos aromáticos unidos directamente a una amina nitrógeno no debe exceder preferiblemente del 0,4 % en peso de principio activo.

Otros modificadores de fricción conocidos comprenden compuestos de organo-molibdeno solubles en aceite. Dichos modificadores de fricción de organo-molibdeno también proporcionan funciones antioxidantes y antidesgaste a una composición de aceite lubricante. Como ejemplo de dichos compuestos de organo-molibdeno solubles en aceite, se pueden mencionar los ditiocarbamatos, ditioposfatos, ditioposfinatos, xantatos, tioxantatos, sulfuros, y mezclas de los mismos. Particularmente preferidos son ditiocarbamatos de molibdeno, dialquilditioposfatos, xantatos de alquilo y alquiltioxantatos.

Adicionalmente, el compuesto de molibdeno puede ser un compuesto de molibdeno ácido. Estos compuestos reaccionarán con un compuesto de nitrógeno básico según se mide por el procedimiento de valoración de prueba D-664 o D-2896 de ASTM y son típicamente hexavalentes. Se incluyen ácido molíbdico, molibdato de amonio, molibdato de sodio, molibdato de potasio y otros molibdatos de metales alcalinos y otras sales de molibdeno, por ejemplo, molibdato de hidrógeno y sodio, MoOCl₄, MoO₂Br₂, Mo₂O₃Cl₆, trióxido de molibdeno o compuestos de molibdeno ácidos similares.

Entre los compuestos de molibdeno útiles en las composiciones de esta invención se encuentran los compuestos de organo-molibdeno de fórmula



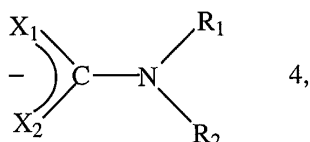
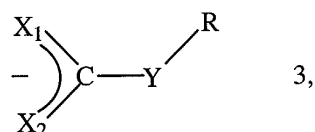
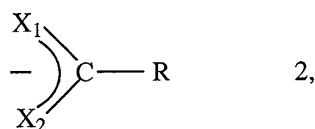
y



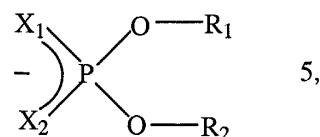
en las que R es un grupo orgánico seleccionado del grupo que consiste en alquilo, arilo, aralquilo y alcoxialquilo, generalmente de 1 a 30 átomos de carbono, y preferiblemente de 2 a 12 átomos de carbono y mucho más preferiblemente alquilo de 2 a 12 átomos de carbono. Especialmente se prefieren los dialquilditiocarbamatos de molibdeno.

- 5 Otro grupo de compuestos de órgano-molibdeno útiles en las composiciones lubricantes de esta invención son compuestos de molibdeno trinucleares, especialmente aquellos de la fórmula $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n\text{Q}_z$ y mezclas de los mismos en los que L son ligandos seleccionados independientemente que tienen grupos orgánicos con un número suficiente de átomos de carbono para hacer que el compuesto sea soluble o dispersable en el aceite, n es de 1 a 4, k varía de 4 a 7, Q se selecciona del grupo de compuestos donadores de electrones neutros, tales como agua, aminas, alcoholes, fosfinas y éteres, y z varía de 0 y 5 e incluye valores no estequiométricos. Al menos 21 átomos de carbono totales deben estar presentes entre todos los grupos orgánicos de ligandos, tal como al menos 25, al menos 30 o al menos 35 átomos de carbono.

Los ligandos se seleccionan independientemente del grupo de



y



- 20 y mezclas de los mismos, en donde X, X_1 , X_2 , e Y se seleccionan independientemente del grupo de oxígeno y azufre, y en donde R_1 , R_2 , y R se seleccionan independientemente de hidrógeno y grupos orgánicos que pueden ser iguales o diferentes. Preferiblemente, los grupos orgánicos son grupos hidrocarbilo tales como grupos alquilo (por ejemplo, en los que el átomo de carbono unido al resto del ligando es primario o secundario), arilo, arilo sustituido y éter. Más preferiblemente, cada ligando tiene el mismo grupo hidrocarbilo.

- 25 El término "hidrocarbilo" representa un sustituyente que tiene átomos de carbono directamente unidos al resto del ligando y tiene un carácter predominantemente hidrocarbilo dentro del contexto de esta invención. Dichos sustituyentes incluyen los siguientes:

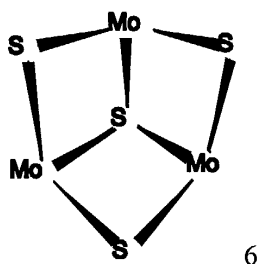
1. Sustituyentes de hidrocarburo, es decir, sustituyentes alifáticos (por ejemplo, alquilo o alqueno), alicíclicos (por ejemplo, cicloalquilo o cicloalqueno), núcleos aromáticos, aromáticos, alifáticos y alicíclicos sustituidos, así como sustituyentes cíclicos en los que el anillo se completa a través de otra porción del ligando (es decir, cualquiera de los dos sustituyentes indicados puede formar juntos un grupo alicíclico).

2. Sustituyentes de hidrocarburo sustituidos, es decir, aquellos que contienen grupos no hidrocarburos que, en el contexto de esta invención, no alteran el carácter predominantemente hidrocarbilo del sustituyente. Los expertos en la técnica conocerán grupos adecuados (por ejemplo, halo, especialmente cloro y flúor, amino, alcoxilo, mercapto, alquilmercapto, nitro, nitroso, sulfoxi, etc.).

5 3. Los sustituyentes hetero, es decir, sustituyentes que, aunque son de carácter predominantemente hidrocarburo dentro del contexto de esta invención, contienen átomos distintos al carbono presente en una cadena o anillo compuesto de otro modo de átomos de carbono.

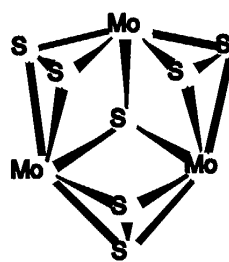
De manera importante, los grupos orgánicos de los ligandos tienen un número suficiente de átomos de carbono para hacer que el compuesto sea soluble o dispersable en el aceite. Por ejemplo, el número de átomos de carbono en cada grupo generalmente variará entre aproximadamente 1 a aproximadamente 100, preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 30, y más preferiblemente entre aproximadamente 4 a aproximadamente 20. Los ligandos preferidos incluyen dialquilditiofosfato, alquixantato y dialquilditiocarbamato, y de estos dialquilditiocarbamato es el más preferido. Los ligandos orgánicos que contienen dos o más de las funcionalidades anteriores también pueden servir como ligandos y unirse a uno o más de los núcleos. Los expertos en la técnica apreciarán que la formación de los compuestos de la presente invención requiere la selección de ligandos que tengan la carga apropiada para equilibrar la carga del núcleo.

Los compuestos que tienen la fórmula $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n\text{Q}_z$ tienen núcleos catiónicos rodeados por ligandos aniónicos y están representados por estructuras tales como



6

20 y



7,

y tienen cargas netas de +4. En consecuencia, para solubilizar estos núcleos, la carga total entre todos los ligandos debe ser -4. Se prefieren cuatro ligandos monoaniónicos. Sin desear quedar ligado por ninguna teoría, se cree que dos o más núcleos trinucleares pueden unirse o interconectarse por medio de uno o más ligandos y los ligandos pueden ser multidentados. Dichas estructuras están dentro del alcance de esta invención. Esto incluye el caso de un ligando multidentado que tiene múltiples conexiones a un solo núcleo. Se cree que el oxígeno y/o el selenio pueden ser sustituidos por azufre en el núcleo o los núcleos.

Los compuestos de molibdeno trinucleares solubles en aceite o dispersables pueden prepararse haciendo reaccionar en el líquido o líquidos/disolvente o disolventes apropiados una fuente de molibdeno tal como $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$, donde n varía entre 0 y 2 e incluye valores no estequiométricos, con una fuente de ligando adecuada, tal como un disulfuro de tetralquiltiuram. Se pueden formar otros compuestos de molibdeno trinucleares solubles en aceite o dispersables durante una reacción en el disolvente o disolventes apropiados de una fuente de molibdeno, tal como de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$, una fuente de ligando tal como disulfuro de tetralquiltiuram, diilditiocarbamato o dialquilditiofosfato, y un agente de extracción de azufre, tales como iones de cianuro, iones de sulfito, o fosfinas sustituidas. Como alternativa, una sal de haluro de molibdeno-azufre trinuclear tal como $[\text{M}']_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{A}_6]$, donde M' es un contraión, y A es un halógeno tal como Cl, Br o I, puede hacerse reaccionar con una fuente de ligando tal como un dialquilditiocarbamato o dialquilditiofosfato en el líquido o líquidos/disolvente o disolventes apropiados para formar un compuesto de molibdeno trinuclear soluble en aceite o dispersable. El líquido/disolvente apropiado puede ser, por ejemplo, acuoso u orgánico.

La solubilidad o dispersabilidad en aceite de un compuesto puede verse influida por el número de átomos de carbono en los grupos orgánicos del ligando. En los compuestos de la presente invención, al menos 21 átomos de carbono totales deberían estar presentes entre todos los grupos orgánicos del ligando. Preferiblemente, la fuente de ligando elegida tiene un número suficiente de átomos de carbono en sus grupos orgánicos para hacer que el compuesto sea soluble o dispersable en la composición lubricante.

Los términos "soluble en aceite" o "dispersable" usados en el presente documento no indican necesariamente que los compuestos o aditivos sean solubles, disoluble, miscibles o puedan ser suspendidos en el aceite en todas las proporciones. Sin embargo, esto significa que son, por ejemplo, solubles o dispersables de forma estable en aceite en una medida suficiente para ejercer su efecto deseado en el entorno en el que se emplea el aceite. Además, la incorporación adicional de otros aditivos también puede permitir la incorporación de niveles más altos de un aditivo particular, si se desea.

El compuesto de molibdeno es preferiblemente un compuesto orgánico de molibdeno. Además, el compuesto de molibdeno se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en un ditiocarbamato de molibdeno (MoDTC), ditiofosfato de molibdeno, ditiofosfinato de molibdeno, xantato de molibdeno, tiofantato de molibdeno, y mezclas de los mismos. Mucho más preferiblemente, el compuesto de molibdeno está presente como ditiocarbamato de molibdeno. El compuesto de molibdeno también puede ser un compuesto de molibdeno trinuclear.

Además del mejorador del índice de viscosidad del dispersante (DVII) de la invención, el aceite lubricante también puede contener una cantidad de un mejorador del índice de viscosidad sin dispersante (VII). Ejemplos representativos de materiales VII adecuados son poliisobutileno, copolímeros de etileno y propileno, 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, e isopreno/butadieno, así como los homopolímeros parcialmente hidrogenados de butadieno e isopreno.

También se pueden incluir modificadores de fricción y agentes de ahorro de combustible que son compatibles con los otros ingredientes del aceite final. Ejemplos de dichos materiales incluyen monoésteres de glicerilo de ácidos grasos superiores, por ejemplo, mono-oleato de glicerilo; ésteres de ácidos policarboxílicos de cadena larga con dioles, por ejemplo, el butano diol éster de un ácido graso insaturado dimerizado; compuestos de oxazolina; y monoaminas alcoxiladas sustituidas con alquilo, diaminas y alquil éter aminas, por ejemplo, amina de sebo etoxilada y amina de éter de sebo etoxilada.

Los depresores del punto de vertido, conocidos de otro modo como mejoradores del flujo de aceite lubricante (LOFI), disminuyen la temperatura mínima a la que el fluido fluirá o se puede verter. Dichos aditivos son bien conocidos. Típicos de los aditivos que mejoran la fluidez a baja temperatura del fluido son los copolímeros de fumarato de dialquilo/acetato de vinilo C₈ a C₁₈, y polimetacrilatos. El control de la espuma puede proporcionarse por un antiespumante del tipo polisiloxano, por ejemplo, aceite de silicona o polidimetil siloxano.

Algunos de los aditivos mencionados anteriormente pueden proporcionar una multiplicidad de efectos; por lo tanto, por ejemplo, un solo aditivo puede actuar como un inhibidor de la oxidación del dispersante. Este enfoque es bien conocido y no necesita elaborarse adicionalmente en el presente documento.

En la presente invención, 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 viscosidad adecuadamente baja en la fase de premezcla, se ha observado que algunas composiciones aumentan de viscosidad cuando se almacenan durante periodos prolongados. Los aditivos que son eficaces para controlar este aumento de 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 divulga anteriormente en el presente documento.

Cuando las composiciones lubricantes contienen uno o más de los aditivos mencionados anteriormente, cada aditivo se mezcla típicamente en el aceite base en una cantidad que permite que el aditivo proporcione su función deseada.

Puede ser deseable, aunque no esencial, preparar uno o más concentrados de aditivos que comprenden aditivos (a veces se hace referencia a los concentrados como paquetes aditivos), por lo que se pueden añadir varios aditivos simultáneamente al aceite para formar la composición de aceite lubricante.

La composición lubricante final puede emplear del 5 al 25 % en masa, preferiblemente del 5 al 18 % en masa, típicamente del 10 al 15 % en masa del concentrado, siendo el resto aceite de viscosidad lubricante.

Cuando las composiciones lubricantes contienen uno o más de los aditivos mencionados anteriormente, cada aditivo se mezcla típicamente en el aceite base en una cantidad que permite que el aditivo proporcione su función deseada. Las cantidades eficaces representativas de dichos aditivos, cuando se usan en lubricantes de cárter, se enumeran a continuación. Todos los valores enumerados se indican como porcentaje en masa del principio activo.

ADITIVO	% EN MASA (Amplio)	% EN MASA (Preferido)
Dispersante sin cenizas	0,1 - 20	1 - 8
Detergentes metálicos	0,1 - 15	0,2 - 9
Inhibidor de corrosión	0 - 5	0 - 1,5
Ditiofosfato de metil dihidrocarbilo	0,1 - 6	0,1 - 4
Antioxidante	0 - 5	0,01 - 2
Depresor del punto de vertido	0,01 - 5	0,01 - 1,5
Agente antiespumante	0 - 5	0,001-0,15
Agentes antidesgaste complementarios	0 - 1,0	0 - 0,5
Modificador de fricción	0 - 5	0 - 1,5
Modificador de viscosidad	0,01 - 10	0,25 - 3
Aceite de base	Equilibrio	Equilibrio

Todos los porcentajes en peso expresados en el presente documento (a menos que se indique de otro modo) se basan en el contenido de principio activo (A.I.) del aditivo, y/o en el peso total de cualquier paquete aditivo, o formulación que será la suma del peso de A.I. de cada aditivo más el peso del aceite o diluyente total.

- 5 Esta invención se entenderá mejor por referencia a los siguientes ejemplos, en los que todas las partes son partes en peso, a menos que se indique de otro modo.

Ejemplo 1 (Comparativo)

10 Un copolímero de bloque de poliisopreno-poliestireno hidrogenado, que tenía un peso molecular total de 110.000 y un contenido de estireno del 35 % en peso se funcionalizó usando monómero de N-vinil imidazol e iniciador de radicales libres de peróxido Lupersol 101™. No se usó amida. Se usó una extrusora de doble husillo Werner
15 Pfleiderer ZSK de 133 mm para el proceso de funcionalización. La miga de polímero se cargó en la tolva de alimentación de la extrusora a una velocidad de 4.000 libras por hora. Aguas abajo de la entrada de alimentación del polímero, donde se produce la fusión del polímero, se suministró N-vinil imidazol en la extrusora a una velocidad de alimentación de 28,58 kg (63 libras) por hora. Una solución de 50 partes en peso de Lupersol 101™ a 50 partes en
20 peso de aceite se suministró en la extrusora en otro puerto de inyección a 3,18 kg (7,2 libras) por hora. Excepto en la zona inicial de la extrusora, en la que el polímero se calentaba y no había alcanzado la temperatura de fusión en equilibrio, la temperatura durante la funcionalización se mantuvo a 232 °C a una velocidad de husillo de 350 rpm. Los subproductos y el monómero sin reaccionar se eliminaron a través de una ventilación de reacción mantenida bajo vacío parcial. La masa fundida de polímero funcionalizada resultante se forzó a través de una placa de matriz y se granuló. Posteriormente, los gránulos se deshidrataron, se secaron y se empaquetaron. El producto resultante contenía 2300 ppm de nitrógeno. Si bien este material se pudo envasar, los gránulos se añadieron rápidamente en el almacenamiento y dejaron de ser fluidos.

Ejemplo 2 (Inventivo)

25 Un copolímero de bloque de poliisopreno-poliestireno hidrogenado, que tenía un peso molecular total de 110.000 y un contenido de estireno del 35 % en peso se mezcló previamente por molienda con oleamida al 1 % en peso. Esta mezcla se funcionalizó entonces usando monómero de N-vinil imidazol e iniciador de radicales libres de peróxido Lupersol 101™. Se usó una extrusora Werner Pfleiderer ZSK de 133 mm para el proceso de funcionalización. El polímero-oleamida se cargó en la tolva de alimentación de la extrusora a una velocidad de 1814,37 kg (4.000 libras) por hora. El N-vinil imidazol se suministró en la extrusora a una velocidad de alimentación de 40,82 kg (90 libras) por
30 hora. Una solución de 50 partes en peso de Lupersol 101™ a 50 partes en peso de aceite se suministró en la extrusora en otro puerto de inyección adicional aguas abajo a una velocidad de 3,63 kg (8 libras) por hora. Excepto en la zona inicial de la extrusora, en la que el polímero se calentaba y no había alcanzado la temperatura de fusión en equilibrio, la temperatura durante la funcionalización se mantuvo a 232 °C (mas o menos 2 grados) a una velocidad de husillo de 350 rpm. Los subproductos y el monómero sin reaccionar se eliminaron a través de una ventilación de reacción, que se mantuvo bajo vacío parcial. La masa fundida de polímero funcionalizada resultante se forzó a través de una placa de matriz y se granuló. Posteriormente, los gránulos se deshidrataron, se secaron y se empaquetaron. El producto resultante contenía 2300 ppm de nitrógeno. A diferencia del Ejemplo 1, este material

podría empaquetarse fácilmente; los gránulos no se agregaron y no contenían turbidez. Los gránulos permanecieron libres, incluso después de un almacenamiento prolongado a temperatura ambiente.

Ejemplo 3 (Comparativo) y Ejemplo 4 (Inventivo)

Los concentrados se prepararon usando los polímeros funcionalizados de los Ejemplos 1 y 2. Los concentrados del Ejemplo 3 contenían el 6 % en peso del polímero funcionalizado del Ejemplo 1 en el 94 % en peso de aceite base. El concentrado del Ejemplo 4 contenía el 6 % en peso del polímero funcionalizado del Ejemplo 2 en el 94 % en peso de aceite base (basándose el % en peso en el peso total de los concentrados).

Con muestras recientes del concentrado del Ejemplo 3, fue posible preparar aceite de motor terminado que tenía propiedades reológicas satisfactorias, excepto por la medición de la viscosidad de alta velocidad de cizallamiento en el simulador de rodamientos cónicos (ASTM D4683). Sin embargo, tras el almacenamiento ambiental a largo plazo, el concentrado del Ejemplo 3 se gelificó. La formación de microgeles se produjo debido a segmentos de polímero reticulados formados durante el proceso de la extrusora. Tal concentrado de este tipo proporciona una eficiencia de espesamiento variable dependiente del tiempo para aceites formulados y, por lo tanto, no se puede utilizar en una aplicación comercial. No se observó dicha gelificación con el concentrado del Ejemplo 4 después del almacenamiento ambiental a largo plazo en condiciones idénticas.

Ejemplo 5 (Comparativo)

Se preparó un concentrado usando el 6 % en peso de un modificador de viscosidad sin dispersante que comprendía un copolímero de bloque de poliisopreno-poliestireno hidrogenado no funcionalizado que tenía el mismo peso molecular de polímero y contenido de estireno que los polímeros de los Ejemplos 1 y 2, y el 94 % en peso del mismo aceite diluyente usado en los Ejemplos 3 y 4.

Ejemplos 6 a 9

Se prepararon formulaciones de aceite de motor multigrado SAE 5W-30 usando los concentrados del Ejemplo 3, el Ejemplo 4 y el Ejemplo 5 junto con aceite o aceites base del Grupo 2, un dispersante sin cenizas y un paquete aditivo de aceite para motor de automóviles de pasajeros que contenía todos los aditivos para componentes que se necesitan convencionalmente para formular un aceite lubricante, a excepción de dispersante sin cenizas, mejorador del índice de viscosidad y depresor del punto de vertido. El paquete aditivo y el dispersante sin cenizas, cuando se usan en cantidades suficientes, proporcionan un aceite de motor para automóviles de pasajeros que cumple con las especificaciones de rendimiento API SJ/CF. Para lograr un rendimiento satisfactorio de la prueba del motor utilizando el modificador de viscosidad sin dispersante tal como el contenido en el Ejemplo 5, fue necesario usar el 6 % en peso de dispersante sin cenizas y el 4 % en peso del paquete aditivo. Las mezclas multigrado de SAE 10W-30 se prepararon usando estos aditivos junto con un depresor del punto de vertido, y los concentrados de aceite de polímero funcionalizados de los Ejemplos 3 y 4. La concentración de dispersante sin cenizas se redujo del 6 % en peso al 3 % en peso en el supuesto de que gran parte del dispersante sin cenizas podría retirarse de la formulación si el mejorador del índice de viscosidad del dispersante fuera sustituido por un mejorador del índice de viscosidad sin dispersante.

Tabla 1

Componentes/Grado SAE	Ejemplo 6 % en peso/grado	Ejemplo 7 % en peso/grado	Ejemplo 8 % en peso/grado	Ejemplo 9 % en peso/grado
Aceite de base	71,79	79,29	71,79	79,29
Dep. de punto de vertido	0,20	0,20	0,20	0,20
Disp. sin cenizas	3,00	3,00	3,00	3,00
Paqu. Ad.	4,00	4,00	4,00	4,00
Conc. Ej. 3	21,00.	13,50		
Conc. Ej. 4			21,00	13,50
Grado SAE	5W-30	10W-30	5W-30	10W-30

Para el aceite SAE 5W-30 y 10W-30, la viscosidad cinemática debe ser entre 9,3 y menos de 12,5 cSt. La viscosidad CCS no debe ser mayor de 3500 cP, según se mide a -20 °C para grados 10W y -25 °C para grados 5W. Las

5

propiedades reológicas medidas para los Ejemplos 6-9 se dan en la Tabla 2. El Ejemplo 6 no cumple con requisitos de viscosidad de alta cizalladura SAE 5W-30 según la norma SAE J300, revisión APR97. El polímero funcionalizado, preparado de acuerdo con el Ejemplo comparativo 1, no proporciona la composición de aceite lubricante con el equilibrio necesario de contribución con respecto a la eficiencia de espesamiento a 100 °C (viscosidad cinemática) y la eficiencia de espesamiento según se mide por la alta viscosidad de cizallamiento a 150 °C. El Ejemplo 8, muestra que el aceite multigrado que contiene el polímero funcionalizado preparado de acuerdo con el Ejemplo de la invención 2, cumple todos los requisitos.

Tabla 2

Ej.	Grado SAE	Vis. Cin. cSt 100 °C	CCS, -20 °C, cP	CCS, -25 °C, cP	vis. de alta cizalladura, cP, 150 °C	Vis. de alta cizalladura mín. cP
6	5W-30	11,91	-	3470	2,82	2,90
7	10W-30	11,97	3320	-	3,04	2,90
8	5W-30	11,94	-	3330	2,93	2,90
9	10W-30	11,64	3300	-	3,11	2,90

10 Ejemplos 10 y 11

Los aceites de motor SAE 10W-30 se mezclaron para definir la actividad de crédito dispersante del polímero funcionalizado del Ejemplo 2. Las formulaciones se prepararon, como se muestra en la Tabla 3:

Tabla 3.

Componentes	Ejemplo 10 % en peso de componentes	Ejemplo 11 % en peso de componentes
Aceite de base 1 (100 N)	56,6	42,1
Aceite de base 2 (325 N)	33,2	36,4
Depresor del punto de vertido	0,2	0,2
Dispersante	6,0	4,5
Paquete aditivo	4,0	4,0
Conc. Ejemplo 5	10,8	
Conc. Ejemplo 4		12,8

15 Las formulaciones de aceite anteriores se probaron en la prueba del motor de Secuencia V-E, que es una medida de la capacidad del aceite para retardar la acumulación de barniz y lodo. Las pruebas de reología que establecen el grado SAE 10W-30 se dan en la Tabla 4. Los resultados de las pruebas del motor están en la Tabla 5.

Tabla 4

Ej. N.º	Vis. Cin., cSt 100 °C	CCS Vis, cP, -20 °C	Vis. de alta cizalladura, cP, 150 °C
10	10,55	3180	3,14
11	10,48	3070	3,07

20 Ambos Ejemplos de la Tabla 4 cumplen los requisitos de la norma SAE J300 para la viscosidad cinemática, la viscosidad CCS y la viscosidad de alto cizallamiento. Como se puede ver en la Tabla 3, el uso del concentrado que contiene el polímero funcionalizado y una cantidad reducida de dispersante sin cenizas permitió que los objetivos se cumplieran con aceites totalmente formulados que contenían una mayor proporción del aceite base 325N más viscoso y menos volátil, y menos del aceite base 100N, más volátil y menos viscoso. El beneficio es un menor consumo de aceite en servicio para las formulaciones del Ejemplo 11 con respecto al del Ejemplo 10.

25

Tabla 5

Clasificaciones de Secuencia V-E	Ej. 10	Ej. 11	Límites de superación
Lodo del motor promedio	9,09	9,02	9,0 min
Lodo de la cubierta del balancín	8,39	8,28	7,0 min.
Barniz del motor promedio	5,37	6,15	5,0 min
Barniz del faldón del pistón	6,84	7,48	6,5 min.
Desgaste de levas prom., micrómetros	13	14	<127
Desgaste de levas máx., micrómetros	55	55	<380

Como se muestra por los datos anteriores, la sustitución del concentrado de aceite del Ejemplo 4, que contenía el polímero funcionalizado del Ejemplo 2, por el concentrado de aceite del Ejemplo 5, que contenía el polímero no funcionalizado correspondiente, dio como resultado el éxito de la prueba del motor de secuencia V-E con una formulación que contenía solo un 4,5 % de dispersante sin cenizas. Esto representa una reducción del 25 % con respecto a la formulación del Ejemplo 10.

Ejemplo 12

Un copolímero de bloque de poliisopreno-poliestireno hidrogenado, que tenía un peso molecular total de 110.000 y un contenido de estireno del 35 % en peso se mezcló previamente, 50/50 partes en peso, con un copolímero de bloque cónico hidrogenado que tenía un peso molecular total de 210.000 y un contenido de poliestireno del 6 % en peso. El 1 % en peso de oleamida se molió en la mezcla polimérica. La mezcla se funcionalizó entonces usando monómero de N-vinil imidazol e iniciador de radicales libres de peróxido Lupersol 101™. Se usó una extrusora Werner Pfleiderer ZSK de 133 mm para el proceso de funcionalización. El polímero-oleamida se cargó en la tolva de alimentación de la extrusora a una velocidad de 1814,37 kg (4.000 libras) por hora. El N-vinil imidazol se suministró en la extrusora a una velocidad de alimentación de 33,57 kg (74 libras) por hora. Una solución de 50 partes en peso de Lupersol 101™ a 50 partes en peso de aceite, se introdujo en la extrusora en una inyección aguas abajo a una velocidad de 2,72 kg (6,2 libras) por hora. Excepto en la zona inicial de la extrusora, en la que el polímero se calentaba y no había alcanzado la temperatura de fusión en equilibrio, la temperatura durante la funcionalización se mantuvo a 238°C (mas o menos 3 grados) a una velocidad de husillo de 350 rpm. Los subproductos y el monómero sin reaccionar se eliminaron a través de una ventilación de reacción mantenida bajo vacío parcial. La masa fundida de polímero funcionalizada resultante se forzó a través de una placa de matriz y se granuló. Posteriormente, los gránulos se deshidrataron, se secaron y se empaquetaron. El producto resultante contenía 1400 ppm de nitrógeno. A diferencia del Ejemplo 1, este material se podía empaquetar fácilmente, los gránulos no se agregaron y el producto no contenía turbidez. Los gránulos fluían libremente, incluso después de un almacenamiento prolongado a temperatura ambiente.

Ejemplo 13

Se usó el copolímero de bloques de poliisopreno-poliestireno funcionalizado, descrito en el Ejemplo 12, para preparar un 6 % en peso concentrado en aceite diluyente.

Ejemplos 14 y 15

Se prepararon formulaciones de aceite de motor multigrado SAE 5W-30 usando el concentrado del Ejemplo 13, junto con aceite o aceites base del Grupo 2, un dispersante sin cenizas y un paquete aditivo de aceite para motor de automóviles de pasajeros que contenía todos los aditivos para componentes que se necesitan convencionalmente para formular un aceite lubricante, a excepción de dispersante sin cenizas, mejorador del índice de viscosidad y depresor del punto de vertido. El paquete aditivo y el dispersante sin cenizas, cuando se usan en cantidades suficientes, proporcionan un aceite de motor para automóviles de pasajeros que cumple con las especificaciones de rendimiento API SJ/CF. Para lograr un rendimiento satisfactorio de la prueba del motor utilizando el modificador de viscosidad sin dispersante tal como el contenido en el Ejemplo 5, fue necesario usar el 6 % en peso de dispersante sin cenizas y el 4 % en peso del paquete aditivo. Las mezclas multigrado de SAE 10W-30 se prepararon usando estos aditivos junto con un depresor del punto de vertido, y los concentrados de aceite de polímero funcionalizados del Ejemplo 13. La concentración de dispersante sin cenizas se redujo del 6 % en peso al 3 % en peso en el supuesto de que gran parte del dispersante sin cenizas podría retirarse de la formulación si el mejorador del índice de viscosidad del dispersante fuera sustituido por un mejorador del índice de viscosidad sin dispersante.

Tabla 6

Componentes u Objetivo de grado SAE	Ejemplo 14 % en peso de componente/grado	Ejemplo 15 % en peso de componente/grado
Aceite de base 325 N	10,26	42,82
Aceite de base 100N	63,03	37,97
Depresor del punto de vertido	0,20	0,20
Dispersante	3,00	3,00
Paquete aditivo	4,00	4,00
DVII conc.	19,50	12,00
Grado SAE	5W-30	10W-30

5

Los resultados expuestos en la Tabla 7 muestran que las formulaciones de los Ejemplos 14 y 15 cumplen los requisitos de SAE J300. El grado SAE 5W-30 cumple el requisito de viscosidad de alto cizallamiento a 150 °C, lo que no fue posible con la formulación SAE 5W-30 del Ejemplo 6, que contenía el polímero funcionalizado del Ejemplo Comparativo 1.

Tabla 7

Ej.	Vis. Cin., cSt 100 °C	CCS Vis, cP, -20 °C	Vis. de alta cizalladura, cP, 150 °C
14	11,71	3350	3,05
15	10,80	3330	3,09

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar un polímero injertado que comprende hacer reaccionar por injerto un polímero de sustrato y un monómero de injerto que contiene nitrógeno en presencia de un iniciador de radicales libres y un inhibidor de acoplamiento de amida seleccionado del grupo que consiste en amidas primarias de ácidos grasos saturados e insaturados, en donde dicho inhibidor de acoplamiento está presente en una cantidad suficiente para reducir la reticulación del polímero durante la reacción de injerto.

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho inhibidor de acoplamiento de amida se selecciona del grupo que consiste en estearamida, palmitamida, oleamida y mezclas de las mismas.

3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que dicha reacción de injerto se realiza en una extrusora.

4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicho polímero de sustrato se selecciona de copolímeros de bloques lineales hidrogenados de fórmula:



en donde:

A es un bloque polimérico que comprende predominantemente unidades de monómero de hidrocarburo aromático monoalquénilo;

B es un bloque polimérico que comprende predominantemente unidades monoméricas de diolefina conjugada;

x y z son, independientemente, un número igual a 0 o 1; e

y es un número entero que varía de 1 a 15;

copolímeros cónicos lineales hidrogenados que contienen un segmento cónico central de fórmula:



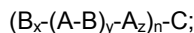
en donde:

A es un bloque polimérico que comprende predominantemente unidades de monómero de hidrocarburo aromático monoalquénilo;

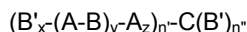
B es un bloque polimérico que comprende predominantemente unidades monoméricas de diolefina conjugada; y

A/B es un segmento cónico que contiene tanto unidades de hidrocarburo aromático de monoalquénilo como de diolefina conjugada;

polímeros estrella hidrogenados que tienen brazos de copolímero de bloque de las fórmulas:



y



en donde:

A, B, x, y y z son como se han definido previamente;

n es un número de 3 a 30;

C es el núcleo del polímero radial formado con un agente de acoplamiento polifuncional;

B' es un bloque polimérico que comprende predominantemente unidades de diolefina conjugadas, cuyo B' puede ser igual o diferente de B; y

n' y n" son números enteros que representan el número de cada tipo de brazo y la suma de n' y n" será un número de 3 a 30; y

mezclas de los mismos.

5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en donde A se deriva de estireno, B se deriva de isopreno, y la hidrogenación de B es de al menos el 95 %.

6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en donde dicho polímero de sustrato es un copolímero de bloque lineal hidrogenado o un polímero estrella hidrogenado y A no está hidrogenado.

5 7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en donde dicho polímero de sustrato es un copolímero lineal que contiene un segmento cónico central y del 5 al 35 % en peso del estireno en el segmento A y/o los segmentos A/B están hidrogenados.

10 8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en donde dicho polímero de sustrato es una mezcla de al menos dos polímeros seleccionados de copolímeros de bloques lineales, copolímeros lineales cónicos y copolímeros estrella.

9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 8, en donde dichos copolímeros de bloques lineales y copolímeros cónicos lineales tienen un peso molecular promedio en número de 85.000 a 300.000, y dichos polímeros estrella tienen un peso molecular promedio en número de 350.000 a 800.000.

15 10. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde dicho monómero de injerto que contiene nitrógeno es N-vinil imidazol.

11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en donde dicho monómero de injerto que contiene nitrógeno está presente en una cantidad del 0,4 % en peso al 2,2 % en peso, en base al peso del polímero de sustrato.

12. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde dicho inhibidor de acoplamiento es oleamida.

20 13. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde dicho inhibidor de acoplamiento está presente en una cantidad del 0,4 % en peso al 2,2 % en peso, en base al peso del polímero de sustrato.

25 14. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde dicho polímero de sustrato y un monómero de injerto que contiene nitrógeno se hacen reaccionar por injerto en presencia adicional de aceite diluyente.

15. Un polímero injertado obtenido u obtenible por el proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.

16. Una composición de aceite lubricante que comprende una cantidad principal de un aceite de viscosidad lubricante y una cantidad menor del polímero injertado de la reivindicación 15.

30 17. Un concentrado de aceite que comprende un aceite de viscosidad lubricante y del 2 % en peso al 12 % en peso del polímero injertado de la reivindicación 15.