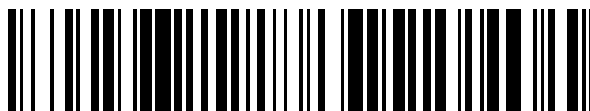


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 709 630**

51 Int. Cl.:

C08F 255/00 (2006.01)

C08F 255/02 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

C08F 8/00 (2006.01)

C10L 1/14 (2006.01)

C10M 149/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2006 E 06250505 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018 EP 1686141**

54 Título: **Copolímero de olefina multi-funcional injertado y usos del mismo**

30 Prioridad:

31.01.2005 US 47067

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

17.04.2019

73 Titular/es:

AFTON CHEMICAL CORPORATION (50.0%)

500 Spring Street

Richmond, VA 23219, US y

DSM IP ASSETS B.V. (50.0%)

72 Inventor/es:

DEVLIN, CATHY C.;

PASSUT, CHARLES A.;

BRADLEY, JOSEPH S.;

DANYLO, MICHAEL A.;

SONG, YOON S.;

SRINIVASAN, SANJAY;

QIU, ZHAOYAO JOE;

OLIVIER, ERROL JOSEPH;

MEESSEN, PATRIC;

VAN VLIET, GERHARD;

RADEMAKERS, GERARDUS ARNOLDUS y

GEESINK, JOHANNES HENDRIK

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 709 630 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

Copolímero de olefina multi-funcional injertado y usos del mismo

5 Campo técnico

La invención se refiere en una realización al uso de un aditivo lubricante, multi-funcional altamente injertado como aditivo de dispersión de hollín en una composición de aceite lubricante.

10 Antecedentes de la invención

La técnica contiene muchas divulgaciones sobre el uso de aditivos poliméricos en las composiciones de aceite lubricante. Los copolímeros de etileno y propileno y los terpolímeros de dieno no conjugado de etileno-alfa olefina que se han derivatizado de forma adicional para proporcionar propiedades bifuncionales en las composiciones de aceite lubricante ilustran este tipo de aditivo de aceite.

La patente de Estados Unidos N.º 4.089.794 divulga copolímeros de etileno procedentes de etileno y una o más disoluciones de alfaolefina C₃ a C₂₈ injertada con un material de ácido carboxílico etilénicamente insaturado seguido de una reacción con un material polifuncional reactivo con grupos carboxilo, tal como una poliamina, un poliol, o una hidroxilamina cuya producto de reacción resulta útil como aditivo de control de lodos y barniz en aceites lubricantes.

La patente de Estados Unidos N.º 4.137.185 divulga un injerto de imida estabilizado de un aditivo de copolímero de etileno para lubricantes.

La patente de Estados Unidos N.º 4.146.489 divulga un copolímero de injerto en el que el polímero de la cadena principal es un copolímero de etileno y propileno soluble en aceite o un terpolímero modificado de etileno-propileno-dieno con un monómero de injerto de C-vinil-piridina o N-vinilpirrolidona para proporcionar un mejorador de dispersante VI para aceites lubricantes.

La patente de Estados Unidos N.º 4.320.019 divulga un aditivo lubricante con finalidad múltiple preparado por medio de la reacción de un interpolímero de etileno y una alfa-monoolefina C₃-C₈ con un agente de acilación de ácido carboxílico olefínico para formar un intermedio de reacción de acilación que posteriormente se hace reaccionar con una amina.

La patente de Estados Unidos N.º 4.340.689 divulga un proceso para el injertado de un grupo orgánico funcional sobre un copolímero de etileno o un terpolímero de etileno-propileno-dieno.

La patente de Estados Unidos N.º 4.357.250 divulga un producto de reacción de un copolímero y un ácido carboxílico de olefina por medio de la reacción de "eno" seguida de una reacción con una mezcla de monoaminopoliamina.

La patente de Estados Unidos N.º 4.382.007 divulga un mejorador de dispersante-VI por medio de reacción de un dispersante derivado de poliamina con un polímero de etileno-propileno oxidado o un terpolímero de etileno-propileno-dieno.

La patente de Estados Unidos N.º 4.144.181 divulga aditivos poliméricos para combustibles y lubricantes que comprenden un copolímero de etileno injertado que se hace reaccionar con una poliamina, poliol o hidroxilamina y finalmente se hace reaccionar con un ácido alcaril sulfónico.

La patente de Estados Unidos N.º 5.932.525 muestra aceites lubricantes de calidad múltiple que comprenden una reserva de base de baja saturación, menos de un tres por ciento en masa de un dispersante de minimización de cenizas y un modificador de viscosidad.

La patente de Estados Unidos N.º 5.427.702 muestra un modificadores de viscosidad multi-funcionales de copolímero de olefina de alfa etileno.

La patente de Estados Unidos N.º 4.863.623 muestra mejoradores de copolímero VI de olefina multifuncional.

La patente de Estados Unidos N.º 5.075.383 divulga un proceso de preparación de un dispersante y aditivos copoliméricos de olefina de antioxidante, donde el injertado por radicales libres se logra por medio de reducción del peso molecular de los copolímeros debido a cizalladura mecánica.

La patente de Estados Unidos N.º 5.556.923 divulga disoluciones de aceite de EPDM o EPR derivatizado y sometido a formación de aductos.

En un proceso convencional, se sintetiza un mejorador de copolímero VI de olefina injertada por medio de injerto de anhídrido maleico u otro anhídrido dicarboxílico en un copolímero de olefina en presencia de un disolvente de alcano,

por ejemplo, hexano o un disolvente de hidrocarburo similar. Sin embargo, determinados disolventes, tales como alcanos (por ejemplo, hexano) en particular, pueden tomar parte de manera no deseada en las reacciones secundarias durante la reacción de injertado para formar productos secundarios no deseados, tales como anhídridos alquil succínicos injertados, que representan impurezas en el producto final. Además, pueden estar presentes cantidades relativamente elevadas de polímero no funcionalizado transitorio (polímero no injertado) tras el injertado.

El documento EP 0922752 hace referencia a un copolímero de olefina que comprende el producto de reacción de un copolímero de olefina acilada y una poliamina. Se dice que el copolímero se usa como aditivo en composiciones de aceite lubricante y actúa como modificador de viscosidad.

El documento US 4.089.794 describe copolímeros de etileno que están injertados en disolución con un material de ácido carboxílico etilénicamente insaturado y posteriormente se hacen reaccionar con un material polifuncional reactivos con grupos carboxilo. Se dice que dichos copolímeros tienen buen comportamiento de control de lodos y barniz en el motor en los combustibles y aceites lubricantes.

El documento US 5.262.075 va destinado a aditivos mejoradores de índice de viscosidad multi-funcionales para composiciones oleaginosas que comprenden productos de reacción de un copolímero de etileno y α -olefina injertado con un material de ácido carboxílico y posteriormente se hace reaccionar con un reaccionante tal como una poliamina o un poliol.

El documento US 4.160.739 hace referencia a copolímeros de injerto en los que se injerta un hidrocarburo polimérico con unidades que comprenden ácido maleico o anhídrido que posteriormente se hacen reaccionar con un compuesto de poliamida. Se dice que los polímeros de injerto confieren una mejora combinada de índice de viscosidad y detergente y otras propiedades útiles para aceites lubricantes y combustibles de motores de hidrocarburos.

El documento US 5.312.556 va destinado a un mejorador de índice de viscosidad multi-funcional para aceites lubricantes procedentes de la reacción de un copolímero degradado de etileno- α -olefina con un ácido carboxílico etilénicamente insaturado y al menos una poliamina.

La patente de Estados Unidos N.º 5.556.923 divulga disoluciones de aceite de EPDM o EPR derivatizado y sometido a formación de aductos.

En un proceso convencional, se sintetiza un mejorador de copolímero VI de olefina injertada por medio de injerto de anhídrido maleico u otro anhídrido dicarboxílico en un copolímero de olefina en presencia de un disolvente de alcano, por ejemplo, hexano o un disolvente de hidrocarburo similar. Sin embargo, determinados disolventes, tales como alcanos (por ejemplo, hexano) en particular, pueden tomar parte de manera no deseada en las reacciones secundarias durante la reacción de injertado para formar productos secundarios no deseados, tales como anhídridos alquil succínicos injertados, que representan impurezas en el producto final. Además, pueden estar presentes cantidades relativamente elevadas de polímero no funcionalizado transitorio (polímero no injertado) tras el injertado en reacciones de injertado basadas en disolvente, que reducen el nivel de actividad útil del producto.

Los requisitos de emisión para todos los vehículos se han vuelto cada vez más estrictos. Por ejemplo, los cambios de diseño en motores diésel necesarios para el cumplimiento de requisitos de emisión se han traducido en niveles mayores de hollín en los lubricantes del motor. Este mayor nivel de hollín provoca mayor desgaste cuando los aceites no se formulan de manera apropiada. En particular, con la llegada de los nuevos motores refrigerados por reciclaje o recirculación de gases de escape (en lo sucesivo "EGR"), incluyendo los motores EGR refrigerados, ha surgido el problema de la capacidad de los aceites lubricantes tradicionales para hacer frente a la mayor carga de hollín resultante. Estos nuevos motores también cuentan con normas de emisión de NOx más estrictas. Se ha apreciado en el ensayo de campo de determinados camiones diésel de Mack y Detroit que los aceites de motor sometidos a ensayo en los motores de prototipo de EGR refrigerados exhiben, de manera no deseada, un espesado excesivo del aceite debido al hollín que se genera. El aumento de la tasa de tratamiento de los dispersantes convencionales en los aceites lubricantes no ha solucionado el problema. Se ha sugerido que los aceites que tienen capacidad para formar películas que son más espesas que el tamaño de las partículas principales de hollín puede evitar o reducir esta fuente de desgaste abrasivo.

La patente de Estados Unidos N.º 6.715.473 describe el uso de determinados copolímeros de olefina que contienen grupos alquil o aril amina o amida, grupos heterocíclicos que contienen nitrógeno o enlaces de éster en las composiciones de aceite lubricante usadas en los motores diésel de altas prestaciones equipados con EGR.

Se requieren mejoradores avanzados de índice de viscosidad de dispersante polimérico de olefina y se desean para su uso en aceites lubricantes que proporcionen mejoras en las propiedades de formación de película, y control de hollín y depósitos, en los lubricantes usados en los motores de combustión interna, tales como motores diésel y motores EGR en particular.

Sumario de algunas realizaciones

La presente invención proporcionar el uso de un aditivo dispersante de hollín en una composición lubricante de un producto de reacción de aditivo que se puede obtener por medio de un método que comprende hacer reaccionar un agente de acilación con un copolímero de olefina que tiene un peso molecular promedio expresado en número mayor de 1.000, opcionalmente en presencia de un iniciador de radicales libres, y estando dicho método esencialmente libre de disolvente de hidrocarburos en un extrusor para proporcionar un intermedio copolimérico que comprende un copolímero de olefina acilado que tiene un grado de injertado (DOG) del agente acilante sobre el copolímero de olefina de al menos un 0,5 % en peso, y hacer reaccionar el intermedio copolimérico con una amina para proporcionar un producto de reacción de aditivo copolimérico de olefina injertada.

También se proporciona un motor lubricado que comprende un sistema de recirculación de gases de escape, de manera que los gases de escape que comprenden hollín generados en la combustión del motor de combustible entran en contacto con el aceite lubricante usado en dicho motor, donde dicho aceite lubricante comprende: un aceite de base, y al menos un mejorador de índice de viscosidad de dispersante que comprende el producto de reacción de aditivo proporcionado con el mismo en una cantidad suficiente para reducir la cantidad de espesado del aceite lubricante en comparación con el uso del aceite lubricante sin el producto de reacción de aditivo.

Los inventores también divulgan un producto de reacción de aditivo que se puede obtener por medio de un método que comprende hacer reaccionar un agente de acilación con un copolímero de olefina que tiene un peso molecular promedio expresado en número mayor de aproximadamente 1.000, opcionalmente en presencia de un iniciador de radicales libres, y estando dicho método esencialmente libre de disolvente de hidrocarburos en un extrusor para proporcionar un intermedio copolimérico que comprende un copolímero de olefina acilado que tiene un grado de injertado (DOG) del agente acilante sobre el copolímero de olefina de al menos un 0,5 % en peso, y hacer reaccionar el intermedio copolimérico con una amina para proporcionar un producto de reacción de aditivo copolimérico de olefina injertada. Preferentemente, el intermedio copolimérico presenta un peso molecular reducido antes de la reacción con la amina para proporcionar un producto de reacción de aditivo copolimérico de olefina injertada. Preferentemente, el método además comprende la separación a vacío de componentes que no han reaccionado, formación de microgránulos del intermedio copolimérico para formar un intermedio copolimérico sometido a formación de microgránulos, y disolver el intermedio copolimérico sometido a formación de microgránulos en un aceite neutro para formar un intermedio copolimérico disuelto antes de la reacción con la amina para proporcionar un producto de reacción copolimérico de olefina injertada.

Los inventores también divulgan un método que comprende hacer reaccionar un agente de acilación con un copolímero de olefina que tiene un intervalo de peso molecular promedio expresado en número de aproximadamente 1.000 a 500.000 en presencia de un iniciador de radicales libres y esencialmente libre de disolvente de hidrocarburo en un extrusor para proporcionar un intermedio copolimérico que comprende un copolímero de olefina que tiene un grado de injertado (DOG) de agente de acilación sobre el intermedio copolimérico de al menos un 0,5 % en peso, y donde el intermedio copolimérico, si es necesario, se reduce en cuanto a peso molecular promedio expresado en número ya sea por medios mecánicos, térmicos, químicos o una combinación de los mismos. El intermedio copolimérico se puede someter a separación a vacío de los componentes que no han reaccionado, formación de microgránulos, disolución en aceite neutro, y se puede hacer reaccionar de forma adicional con una amina para proporcionar un copolímero de olefina multi-funcional injertado útil como, por ejemplo, modificador de viscosidad para aceites lubricantes. El producto de reacción de aditivo del método puede tener un peso molecular promedio expresado en número de 6.000 a 80.000.

Además se divulga de forma adicional un proceso para la preparación de un modificador de viscosidad copolimérico de olefina multi-funcional injertado que comprende:

hacer reaccionar un agente de acilación con un copolímero de olefina que tiene un peso molecular promedio expresado en número mayor de aproximadamente 30.000 en presencia de un iniciador de radicales libres y esencialmente libre de disolvente de hidrocarburos en un extrusor para proporcionar un intermedio copolimérico que comprende un copolímero de olefina acilada que tiene un grado de injertado (DOG) de al menos un 0,5 % en peso; y hacer reaccionar el intermedio copolimérico con una amina para proporcionar un modificador de viscosidad copolimérico de olefina multi-funcional injertado. El método además puede comprender reducir el peso molecular promedio expresado en número del intermedio copolimérico antes de hacer reaccionar el intermedio copolimérico con una amina. El copolímero reducido, acilado se puede someter a separación a vacío de los componentes que no han reaccionado, formación de microgránulos, disolución en aceite neutro, y se puede hacer reaccionar de forma adicional con una amina para proporcionar un modificador de viscosidad polimérico de olefina multi-funcional.

Se lleva a cabo una ventaja adicional y mejora tras disolver el intermedio polimérico sometido a formación de microgránulos en un aceite neutro de disolvente para formar una disolución, que preferentemente se pulveriza con un gas inerte suficiente para retirar la humedad, convirtiendo de este modo el diácido succínico polimérico de nuevo en la forma de anhídrido succínico polimérica activa, antes de la aminación. Esto posibilita llevar a cabo una aminación más rápida después sobre el intermedio polimérico pre-pulverizado y disuelto, para proporcionar un producto de aditivo terminado de alta pureza y más altamente funcionalizado. Además, la separación a vacío del intermedio polimérico llevada a cabo antes de la formación de microgránulos retira los componentes no deseados, tales como monómeros

de injerto que no han reaccionado y productos de descomposición de iniciador, que de otro modo contaminarían el producto final y/o, en el caso del monómero de injerto que no ha reaccionado, conducen a productos de reacción secundarios no deseados durante la reacción de aminación posterior. Por lo tanto, en la presente memoria se han proporcionado productos finales de aditivo que tienen actividades elevadas.

Entre otras ventajas, los modificadores de viscosidad copoliméricos de olefina multi-funcional injertados descritos en la presente memoria tienen niveles de impurezas reducidos y, de este modo, elevada pureza. Por ejemplo, el copolímero de olefina, en una realización, se puede hacer reaccionar con el agente de acilación de forma esencialmente carente de disolvente en un extrusor, es decir, en presencia de menos de un 0,1 % en peso de disolvente de hidrocarburos volátiles, evitando de este modo los productos de reacción secundarios que surgen del disolvente.

Por consiguiente, los productos de reacción de aditivo descritos en la presente memoria pueden contener niveles reducidos de impurezas y contaminantes (es decir, reaccionantes que no han reaccionado, productos de reacción secundarios y sub-productos de reacción). Se pueden reducir los niveles de impurezas a menos de un 0,1 % en peso total en el producto de reacción de aditivo. Por tanto, se proporciona un producto de reacción de aditivo tal y como se ha descrito anteriormente que contiene menos de un 0,1 % en peso total de impurezas que comprenden reaccionantes que no han reaccionado, productos de reacción secundarios y sub-productos de reacción. Por lo tanto, se proporcionan productos finales de aditivo que tienen actividades más elevadas por medio de dichas realizaciones de la presente divulgación.

También se divulgan composiciones lubricantes que comprenden un aceite de viscosidad lubricante y una cantidad eficaz del producto de reacción copolimérico de olefina multi-funcional altamente injertado (es decir, el producto de reacción de aditivo), en forma de concentrados de aditivo o lubricantes terminados. Estas composiciones de lubricante se pueden usar para lubricar motores de combustión interna (por ejemplo, motores diésel de altas prestaciones, que incluyen tipos equipados con sistemas de recirculación de gases de escape (EGR)), transmisiones de vehículos de automoción, dispositivos mecánicos y de marchas y otros componentes. Las composiciones lubricantes que contienen el producto de reacción de aditivo descritas en la presente memoria tienen una dispersión de hollín (desaglomeración), control de depósitos y rendimiento de formación de película límite mejorados. El rendimiento mejorado de formación de película límite en los aceites que contienen hollín contribuye a proteger el motor frente al desgaste provocado por el hollín. Se puede añadir el producto de reacción de aditivo para lubricar las composiciones en cantidad suficiente para reducir la cantidad de espesado del aceite lubricante debido al contenido de hollín, especialmente en los motores diésel equipados con recirculación de gases de escape (EGR). Los productos de reacción de aditivo de la presente divulgación pueden ampliar de manera eficaz el tiempo de servicio entre los cambios de aceite del vehículo que tiene un motor lubricado con una composición lubricante que contiene los productos de reacción de aditivo, entre otros beneficios y ventajas. La divulgación va destinada también a motores y transmisiones lubricadas con estas composiciones y compuestos lubricantes mejorados.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra un diagrama de flujo de proceso general para la preparación de aditivos de modificador VI y composiciones lubricantes descritos en la presente memoria.

La Figura 2 es un gráfico de barras que indica la presencia y alcance de la formación de película límite, tal y como se mide en términos de resistencia de película en porcentaje, de aceites lubricantes que contienen los aditivos de mejorador VI descritos en la presente memoria en comparación con el aceite lubricante que contiene un aditivos modificador VI comercial en los ensayos de Equipo Recíproco de Alta Frecuencia (HFFR) llevados a cabo a diferentes niveles de hollín ("negro de carbono").

Descripción detallada de ciertas realizaciones

Con referencia a la FIG. 1, en una realización se proporciona un copolímero de olefina multi-funcional, altamente injertado como producto de reacción de un método que comprende injertar sin disolvente un sustrato copolimérico previamente deshidratado que comprende un polímero de etileno y una o más alfa-olefinas C_3 a C_{23} con un agente de acilación para proporcionar un intermedio copolimérico que comprende un copolímero de olefina acilada; reducir el peso molecular del intermedio copolimérico por medios mecánicos, térmicos o químicos o combinaciones de los mismos; separación por vacío de componentes que no han reaccionado; formación de microgránulos del intermedio copolimérico; disolución del intermedio copolimérico sometido a formación de microgránulos en aceite nuto de disolvente preferentemente con una pulverización de gas inerte; aminación; y estabilización de color adicional y filtración del producto. Como también se indica en la FIG. 1, el producto copolimérico de olefina multi-funcional altamente injertado se puede diluir a continuación en un aceite de viscosidad lubricante para proporcionar un lubricante. De manera beneficiosa, se puede usar directa o alternativamente como pre-dilución en aceite de base en forma concentrada, como aditivo para lubricantes. Se puede usar en composiciones de lubricación para una o más funciones incluyendo como modificador de índice de viscosidad (VI), dispersante, mejorador de formación de película, controlador de depósitos, así como otras funciones.

I. Preparación de Intermedio Polimérico Sometido a Formación de MicrogránulosMaterial de Partida de Sustrato Polimérico

- 5 El material de partida de sustrato polimérico que se puede usar para preparar los productos de reacción de aditivo usados en la presente divulgación comprende preferentemente copolímeros de etileno y una o más alfa-olefinas C₃ a C₂₃. La alfa-olefina puede ser de manera apropiada una alfa olefina C₃ a C₁₀, por ejemplo alfa-monoolefinas C₃ a C₁₀. Los más preferidos son los copolímeros de etileno y propileno. "Copolímeros" en la presente memoria puede incluir sin limitación mezclas o productos reaccionados de etileno y una o más alfa-olefinas C₃ a C₂₃, y de manera adicional
- 10 y opcional otros dienos o polienos. Por tanto, los "copolímeros" en la presente memoria también incluyen terpolímeros y otras formas superiores. Otras alfa-olefinas apropiadas en lugar de propileno para formar el copolímero o para su uso en combinación con etileno y propileno para formar un terpolímero incluyen 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y estireno; α,ω -diolefinas tales como 1,5-hexadieno, 1,6-heptadieno, 1,7-octadieno; alfa-olefinas de cadena ramificada tales como 4-metilbuten-1, 5-metilpenteno-1 y 6-metilhepteno-1; y mezclas de los mismos.
- 15 Los métodos de preparación del sustrato polimérico también se describen, por ejemplo, en las Patentes de Estados Unidos n.º 4.863.623, 5.075.383 y 6.107.257, cuyas descripciones se incorporan en el presente documento por referencia. El sustrato polimérico también se puede obtener comercialmente con las propiedades indicadas en la presente memoria.
- 20 También se puede usar sustratos poliméricos más complejos, con frecuencia designados como interpolímeros, como material de partida polimérico de olefina, que se pueden preparar usando un tercer componente. Generalmente, el tercer componente usado para preparar un sustrato interpolimérico es un monómero de polieno seleccionado entre trienos dienos no conjugados. El componente de dieno no conjugado es uno que tiene de 5 a 14 átomos de carbono
- 25 en la cadena. Preferentemente, el monómero de dieno se caracteriza por la presencia de un grupo vinílico en su estructura y puede incluir compuestos cíclicos o bicíclicos. Los dienos representativos incluyen 1,4-hexadieno, 1,4-ciclohexadieno, dicitopentadieno, 5-etiliden-2-norborneno, vinilnorborneno, 5-metil- en-2-norborneno, 1,5-heptadieno y 1,6-octadieno. Se puede usar una mezcla de más de un dieno en la preparación del interpolímero. Un dieno no conjugado preferido para la preparación de un sustrato de terpolímero o interpolímero es 1,4-hexa-dieno.
- 30 El componente de trieno tiene al menos dos dobles enlaces no conjugados, y hasta aproximadamente 30 átomos de carbono en la cadena. Los trienos típicos útiles en la preparación del interpolímero de la divulgación son 1-isopropiliden-3 α ,4,7,7 α -tetrahidroindeno, 1-isopropilidendicitopentadieno, dihidro-isodicitopentadieno y 2-(2-metilen-4metil-3-pentenil)[2.2.1] biciclo-5-hepteno.
- 35 Los copolímeros de etileno-propileno o de alfa-olefinas superiores pueden consistir en de 15 a 80 por ciento en moles de etileno y de 85 a 20 por ciento en moles de alfa-olefina C₃ a C₂₃ con las relaciones en moles en una realización siendo de un 35 a un 75 por ciento en moles de etileno y de un 65 a un 25 por ciento en moles de una alfa-olefina C₃ a C₂₃, con las proporciones en otra realización siendo de un 50 a un 70 por ciento en moles de etileno y de un 50 a un
- 40 30 por ciento en moles de alfa-olefina C₃ a C₂₃, y las proporciones en otra realización siendo de un 55 a un 65 por ciento en moles de etileno y de un 45 a un 35 por ciento en moles de alfa-olefina C₃ a C₂₃.
- Las variaciones de terpolímero de los polímeros anteriores pueden contener de un 0 a un 10 por ciento en moles de un trieno o dieno no conjugado. Otros niveles de termonómero son menores de un 1 por ciento en moles.
- 45 El sustrato polimérico de partida, es decir el terpolímero o copolímero de etileno, es un polímero soluble en aceite, lineal o ramificado que tiene un peso molecular promedio expresado en número de 1.000 a 500.000 y por ejemplo un peso molecular promedio expresado en número de 50.000 a 250.000, tal y como viene determinado por medio de cromatografía de permeabilidad de gel y normalización de calibración universal.
- 50 El término "polímero" se usa genéricamente para englobar copolímeros de etileno, terpolímeros o interpolímeros. Estos materiales pueden contener cantidades de otros monómeros olefínicos con tal de que las características básicas de los polímeros no se vean modificadas de forma material.
- 55 La reacción de polimerización usada para formar un sustrato de copolímero de etileno y olefina se pueden llevar a cabo generalmente en presencia de un sistema de catalizador de metaloceno o Ziegler-Natta convencional. El medio de polimerización no es específico y puede incluir procesos en disolución, suspensión o en fase gas, como se sabe por los expertos en la técnica. Cuando se emplea la polimerización en disolución, el disolvente puede ser un disolvente de hidrocarburo apropiado inerte que sea líquido en condiciones de reacción para la polimerización de alfa-olefinas;
- 60 los ejemplos de disolventes de hidrocarburo satisfactorios incluyen parafinas de cadena lineal que tienen de 5 a 8 átomos de carbono, prefiriéndose hexano. Son particularmente apropiados hidrocarburos aromáticos, preferentemente un hidrocarburo aromático que tiene un núcleo de benceno individual, tal como benceno, tolueno y similar; e hidrocarburos cíclicos saturados que tienen intervalos de puntos de ebullición que se aproximan a los de los hidrocarburos parafínicos de cadena lineal y los hidrocarburos aromáticos descritos anteriormente. El disolvente seleccionado puede ser una mezcla de uno o más de los hidrocarburos anteriores. Cuando se emplea la polimerización en suspensión, la fase líquida para la polimerización es preferentemente propileno líquido. Resulta deseable que el
- 65

medio de polimerización esté libre de sustancias que interfieran con los componentes del catalizador.

El sustrato polimérico, es decir, el componente polimérico de olefina, generalmente se puede obtener de forma conveniente en forma de polímero triturado o en forma de microgránulos. El polímero de olefina también se puede proporcionar bien como bala pre-mezclada o como forma de conglomerado cortado friable y pre-mezclado.

Deshidratación del Sustrato Polimérico

En una realización, las balas poliméricas trituradas u otras formas del copolímero de olefina se alimentan a un extrusor, por ejemplo, un extrusor de husillo individual o gemelar, o un mezclador de Banbury u otro mezclador que tenga capacidad de calentamiento y de llevar a cabo el nivel deseado de trabajo mecánico (agitación) sobre el sustrato polimérico durante la etapa de deshidratación. Se puede mantener una atmósfera de nitrógeno en la sección de alimentación del extrusor para minimizar la introducción de aire.

El copolímero de olefina se calienta inicialmente antes de mezclarse con cualesquiera otros reaccionantes en el extrusor u otro mezclador con purga para eliminar el contenido de humedad del material de alimentación. El copolímero de olefina seco, en una realización, se alimenta en otra sección de extrusor o extrusor por separado en serie para llevar a cabo la reacción de injertado.

Procedimiento de Injertado:

Agentes de Acilación - Monómeros de Injerto

A continuación, se injerta un monómero de injerto sobre la cadena principal de polímero del sustrato polimérico para formar un polímero de etileno-alfa olefina acilado.

Los monómeros de injerto apropiados incluyen agentes de acilación de ácido carboxílico, por ejemplo materiales de ácido carboxílico etilénicamente insaturados, tales como anhídridos de ácido dicarboxílico insaturados y sus correspondientes ácidos. Los ejemplos de estos monómeros de injerto se explican, por ejemplo, en la patente estadounidense n.º 5.837.773, cuyas descripciones se incorporan en el presente documento por referencia. Estos reaccionantes de ácido carboxílico que son apropiados para el injertado sobre los interpolímeros de etileno-alfaolefina contienen al menos un enlace etilénico y al menos un ácido carboxílico o sus grupos de anhídrido o un grupo polar que se puede convertir en dichos grupos carboxílicos por medio de oxidación o hidrólisis. Los reaccionantes carboxílicos están seleccionados entre el grupo que consiste en reaccionantes acrílicos, metacrílicos, cinámicos, crotonícos, maleicos, fumáricos e itacónicos o una mezcla de dos o más de estos. En el caso de los terpolímeros o copolímeros de etileno insaturados, el ácido itacónico o su anhídrido es útil debido a su menor tendencia a formar una estructura reticulada durante el proceso de injertado por radicales libres.

Típicamente, los materiales de ácido carboxílico etilénicamente insaturados pueden proporcionar uno o más grupos carboxílicos por mol de reaccionante al copolímero injertado. Es decir, el metacrilato de metilo puede proporcionar un grupo carboxílico por molécula al copolímero injertado mientras que el anhídrido maleico puede proporcionar dos grupos carboxílicos por molécula al copolímero injertado.

Iniciador de radicales libres

La reacción de injertado para formar los copolímeros de olefina acilados, en una realización, se lleva a cabo con ayuda de un iniciador de radicales libres ya sea en volumen o en disolución. El injertado se puede llevar a cabo en presencia de un iniciador de radicales libres disuelto en aceite. El uso de un iniciador de radicales libres disuelto en aceite tiene como resultado una distribución más homogénea de grupos acilados sobre las moléculas de copolímero de olefina.

Los iniciadores de radicales libres que se pueden usar para injertar el material de ácido carboxílico insaturado en la cadena principal polimérica incluyen peróxidos, hidroperóxidos, perésteres y también compuestos azo y preferentemente aquellos que tengan un punto de ebullición mayor de 100 °C y se descomponen térmicamente dentro del intervalo de temperaturas para proporcionar radicales libres. Ejemplos representativos de estos iniciadores de radicales libres son azobutironitrilo, peróxido de dicumilo, peróxido de 2,5-dimetilhexano- 2,5-bis-butilo terciario y peróxido de 2,5-dimetilhex-3-in-2,5-bis-butilo terciario. El iniciador se usa en una cantidad de aproximadamente entre un 0,005 % y aproximadamente un 1 % en peso, basado en el peso de la mezcla de reacción.

Equipo y Condiciones de la Reacción de Injertado

Para llevar a cabo la reacción de injertado como proceso en masa carente de disolvente o esencialmente carente de disolvente, el monómero de injerto y el copolímero de olefina, en una realización, se alimentan a un extrusor, por ejemplo, un extrusor de husillo individual o gemelar por ejemplo, de la serie Werner & Pfleiderer, o un mezclador de Banbury u otro mezclador, que presenta la capacidad de calentar y llevar a cabo el nivel deseado de trabajo mecánico (agitación) de los reaccionantes durante la etapa de injertado. En una realización, el injertado se lleva a cabo en un extrusor, y particularmente en un extrusor de husillo gemelar. Se mantiene una atmósfera de nitrógeno en la sección de alimentación del extrusor para minimizar la introducción de aire.

En una realización, se puede llevar a cabo el injertado en un extrusor, tal como un extrusor de husillo gemelar. Se mantiene una atmósfera de nitrógeno en la sección de alimentación del extrusor para minimizar la introducción de aire. En otra realización, el agente de acilación carboxílico olefínico se puede inyectar en un punto de inyección, o se inyecta alternativamente en dos puntos de inyección en una zona del extrusor sin mezcla significativa, por ejemplo, una zona de transporte. Eso tiene como resultado una eficiencia mejorada del injertado y conduce a un menor contenido de gel.

Generalmente, los extrusores apropiados se encuentran disponibles para llevar a cabo el injertado, y el procedimiento de deshidratación anterior. La hidratación del sustrato polimérico y los procedimientos de injertado posteriores se pueden llevar a cabo en extrusores por separado configurados en serie. Como alternativa, se puede usar un extrusor individual que tiene zonas de reacción o tratamiento múltiple para llevar a cabo secuencialmente las operaciones por separado dentro de una pieza del equipo. Se explican ilustraciones de extrusores apropiados, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos n.º 3.862.265 y patente de Estados Unidos n.º 5.837.773, cuyas descripciones se incorporan en el presente documento por referencia.

En la formación de los copolímeros de olefina acilados, generalmente, se alimenta el copolímero de olefina en un equipo de procesamiento de plásticos tal como un extrusor, mezclador intensivo o masticador, calentado a una temperatura de al menos 60 °C, por ejemplo, de 60 °C a 240 °C, más preferentemente de 150° a 240 °C, y se co-alimentan el reactivo de ácido carboxílico etilénicamente insaturado y el iniciador de radicales libres en el copolímero en estado fundido para llevar a cabo el injertado. La reacción se lleva a cabo opcionalmente con condiciones de mezcla para llevar a cabo el injertado de los copolímeros de olefina. Si se pudiera llevar a cabo la reducción de peso molecular y el injertado de forma simultánea, las condiciones de mezcla ilustrativas se describen en la patente de EE.UU. n.º 5.075.383, que se incorpora en el presente documento por referencia. Generalmente, el equipo de procesamiento se purga con nitrógeno para evitar la oxidación del copolímero y para contribuir a la purga de reactivos que no han reaccionado y subproductos de la reacción de injertado. El tiempo de residencia en el equipo de procesamiento se controla para proporcionar el grado deseado de acilación y permitir la purificación del copolímero acilado por medio de purga. Opcionalmente, se puede añadir un aceite lubricante sintético o mineral al equipo de procesamiento tras la etapa de purga para disolver el copolímero acilado.

La reacción de injertado se puede llevar a cabo en un entorno carente de disolvente o esencialmente carente de disolvente. Preferentemente, la reacción de injertado se lleva a cabo en ausencia de disolventes de hidrocarburo. El hecho de evitar los disolventes de hidrocarburo durante la reacción de injertado, tales como alcanos (por ejemplo, hexano), elimina o reduce significativamente el riesgo y el problema de las reacciones secundarias no deseadas de dichos disolventes durante la reacción de injertado que pueden formar impurezas y sub-productos no deseados de anhídrido alquil succínico injertado. Además, están presentes cantidades reducidas de polímero no funcionalizado transitorio (polímero no injertado) tras el injertado en reacciones de injertado sin disolvente, lo que da como resultado un producto más activo. Por lo tanto, el intermedio copolimérico resultante es un producto más activo. Se logra una reducción de los niveles de disolvente injertado no deseado (es decir, anhídrido hexil succínico) y copolímero no funcionalizado transitorio (no injertado).

Los disolventes de hidrocarburo que se pueden omitir de acuerdo con determinadas realizaciones de la presente divulgación incluyen disolventes que generalmente son más volátiles que los reaccionantes de la reacción de injertado descrita en la presente memoria, por ejemplo, disolventes que tienen un punto de ebullición menor de aproximadamente 150 °C bajo condiciones de presión atmosférica estándar (es decir, aproximadamente 14,7 libras/pulgada² absoluta (1,03 kg/cm²)). Los disolventes que se pueden omitir incluyen, por ejemplo, compuestos alifáticos de cadena abierta tales como alcanos C₉ o inferiores, alquenos y alquinos (por ejemplo, alcanos C₅ a C₈ tales como hexano); hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, compuestos que tienen un núcleo de benceno tal como benceno y tolueno); hidrocarburos alicíclicos tales como hidrocarburos cíclicos saturados (por ejemplo, ciclohexano); cetonas; o cualquier combinación de estos. En una realización, resulta deseable omitir todos los disolventes que tengan puntos de ebullición que se aproximen o sean menores que el de nonano en condiciones atmosféricas estándar. Dichas reacciones de injertados convencionales se han llevado a cabo en presencia de cantidades considerables de disolvente de hidrocarburo, tal como aproximadamente de un 15 % a un 60 % de contenido de hexano. Por comparación, en una realización de la presente divulgación, la cantidad total de estos tipos de disolventes en la masa de reacción de injertado no supera un 0,5 % en peso (por ejemplo, menos de un 0-1 % en peso) del contenido del mismo.

El intermedio copolimérico injertado abandona la cara de la boquilla del extrusor inmediatamente después del injertado,

o después de la cizalladura y separación de vacío (comentada a continuación con más detalle) si se lleva a cabo en diferentes secciones del mismo extrusor o en un extrusor por separado configurado en serie con el extrusor en el cual se lleva a cabo el injertado.

5 Propiedades Seleccionadas del Intermedio Copolimérico

El intermedio copolimérico resultante comprende un copolímero de olefina acilada caracterizado por tener una funcionalidad acilante de ácido carboxílico aleatoriamente dentro de su estructura. La cantidad de agente acilante de ácido carboxílico (por ejemplo, anhídrido maleico) que se injerta sobre la cadena principal copolimérica prescrita (es decir, el sustrato copolimérico) es importante. Este parámetro se denomina en la presente memoria grado de injertado (DOG), descrito de forma adicional como el porcentaje en masa de agente acilante sobre el copolímero acilado. Generalmente, el DOG está dentro del intervalo de un 0,5 a un 3,0 % en peso, en particular dentro del intervalo de un 1,5 a un 2,5 % en peso, y más particularmente dentro del intervalo de un 1,7 a un 2,3 % en peso, de agente de acilación de ácido carboxílico injertado sobre la cadena principal copolimérica.

El valor de DOG de un producto de reacción de aditivo particular se puede determinar ya sea por análisis de relación de picos de infrarrojos de un resto de ácido o anhídrido frente a la funcionalidad de alquilo copolimérico o bien mediante valoración (Número Total de Ácido/Anhídrido) (TAN) del producto de reacción de aditivo. El valor de TAN a su vez se puede usar para estimar el grado de injertado (DOG).

El reaccionante carboxílico se injerta sobre la cadena principal copolimérica prescrita para proporcionar de 0,15 a 0,75 de grupos carboxílicos por 1000 unidades de peso molecular promedio expresado en número (Mn) de la cadena principal copolimérica, por ejemplo de 0,3 a 0,75 grupos carboxílicos por cada 1000 unidades de peso molecular promedio expresado en número, preferentemente de 0,2 a 0,5 grupos carboxílicos por cada 1000 unidades de peso molecular promedio expresado en número. Por ejemplo, se injerta un sustrato copolimérico con Mn de 20.000 con 3 a 15 grupos carboxílicos por cadena copolimérica o 1,5 a 7,5 moles de anhídrido maleico por mol de copolímero. Se injerta un copolímero de Mn de 100.000 con 15 a 75 grupos carboxílicos por cadena copolimérica o 7,5 a 37,5 moles de anhídrido maleico por cadena copolimérica. El nivel mínimo de funcionalidad es el nivel necesario para lograr el rendimiento de dispersión satisfactorio mínimo.

Reducción de Peso Molecular del Intermedio Copolimérico

El peso molecular del copolímero de olefina acilada, es decir, el intermedio copolimérico, se reduce por medios mecánicos, térmicos o químicos o una combinación de los mismos. Las técnicas para degradar o reducir el peso molecular de dichos copolímeros generalmente se conocen en la técnica. El peso molecular promedio expresado en número se reduce hasta un nivel apropiado para su uso en aceites lubricantes de calidad múltiple o calidad individual.

En una realización, el intermedio copolimérico inicial tiene un peso molecular promedio expresado en número que varía de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 500.000 tras completar la reacción de injertado. En una realización, para preparar un aditivo deseado para su uso en aceites lubricantes, el peso molecular promedio expresado en número del intermedio copolimérico se reduce hasta un intervalo de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 80.000.

Como alternativa, se pueden llevar a cabo el injertado y la reducción del copolímero de olefina de peso molecular elevado de forma simultánea. En otra alternativa, en primer lugar se reduce el copolímero de olefina de peso molecular elevado hasta el peso molecular prescrito antes del injertado. Cuando se reduce el peso molecular promedio del copolímero antes del injertado, su peso molecular promedio expresado en número se reduce de forma suficiente hasta un valor por debajo de aproximadamente 80.000, por ejemplo, dentro del intervalo de 1.000 a 80.000.

La reducción del peso molecular del intermedio copolimérico, o el material de alimentación copolimérico de olefina durante o después del injertado, hasta un peso molecular menor prescrito típicamente se lleva a cabo en ausencia de un disolvente o en presencia de una aceite de base, usando medios mecánicos, térmicos o químicos, o una combinación de estos medios. En general, el intermedio copolimérico o el copolímero de olefina, se calienta hasta una condición fundida a una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente 250 °C hasta aproximadamente 350 °C y posteriormente se somete a cizalladura mecánica, escisión inducida térmica o químicamente o combinaciones de dichos medios, hasta la reducción del intermedio copolimérico (o copolímero de olefina) hasta el peso molecular prescrito. La cizalladura se puede llevar a cabo dentro de una sección de extrusor, tal y como se describe, por ejemplo, en la patente estadounidense n.º 5.837.773, cuyas descripciones se incorporan en el presente documento por referencia. Como alternativa, la cizalladura mecánica se puede llevar a cabo haciendo pasar el intermedio copolimérico fundido (o copolímero de olefina) a través de orificios finos bajo presión o por otro medio mecánico.

Los inventores divulgan un producto de reacción de aditivo que se puede obtener por medio de un método que comprende hacer reaccionar un copolímero de olefina preparado a partir de etileno y al menos una alfa-olefina C₃ a C₂₃ (por ejemplo, de C₃ a C₁₀) y, opcionalmente, un polieno seleccionado entre dienos no conjugados y trienos que comprenden de aproximadamente 15 a 80 por ciento en moles de etileno, de aproximadamente 20 a 85 por ciento en moles de dicha alfa-olefina C₃ a C₂₃ y de aproximadamente un 0 a un 15 por ciento en moles de dicho polieno,

presentando dicho copolímero un peso molecular promedio expresado en número que varía de 1.000 a 500.000, con un agente de acilación de ácido carboxílico olefínico, comprendiendo dicho proceso (i) calentar dicho copolímero hasta una condición fundida a una temperatura dentro del intervalo de 60 °C a 240 °C, e (ii) inyectar en un extrusor o un dispositivo de mezcla, dicho agente de acilación carboxílico olefínico sobre dicho copolímero, produciendo así un copolímero de olefina, acilada injertado y que tiene al menos 1,0 molécula de dicho agente de acilación de ácido carboxílico sobre cada molécula de dicho copolímero de olefina.

El copolímero de olefina acilada injertado descrito anteriormente se puede hacer reaccionar posteriormente con un compuesto de amina, tal como se describe más adelante con más detalle. Preferentemente, la alfa-olefina del método anterior es una alfa-monoolefina C₃ a C₁₀. Preferentemente, el copolímero de olefina tiene un peso molecular promedio expresado en número de entre 20.000 a 80.000. Preferentemente, el compuesto de reacción de aditivo tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 2.000. Otras características preferidas de la presente realización se han descrito con anterioridad.

15 Separación de Vacío de Ingredientes que no han Reaccionado

Tras finalizar la reacción de injertado, normalmente se retiran el reaccionante carboxílico que no ha reaccionado y el iniciador de radicales libres y se separan del intermedio copolimérico antes de llevar a cabo la funcionalización adicional sobre el intermedio copolimérico. Los componentes que no han reaccionado se pueden eliminar de la masa de reacción por medio de separación de vacío, por ejemplo, la masa de reacción se puede calentar hasta una temperatura de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 450 °C bajo agitación con un vacío aplicado durante un período suficiente para retirar el monómero de injerto volátil que no ha reaccionado y los ingredientes de iniciador de radicales. Preferentemente, la separación de vacío se lleva a cabo en una sección de extrusor equipada con medios de purga.

25 Formación de Microgránulos del Intermedio Copolimérico

El intermedio copolimérico se somete a formación de microgránulos antes del procesado adicional de acuerdo con las realizaciones de la divulgación de la presente memoria. La formación de microgránulos del intermedio copolimérico contribuye a alisar el producto intermedio y reducir la contaminación del mismo hasta llevar a cabo el procesado adicional sobre el mismo en el momento deseado.

Generalmente, el intermedio copolimérico se puede formar para dar lugar a microgránulos por medio de una diversidad de métodos de procesado que comúnmente se llevan a la práctica en la técnica de procesado de plásticos. Estos incluyen formación de microgránulos sumergida, formación de microgránulos en tiras o hebras o enfriamiento en cinta transportadora. Cuando la resistencia del copolímero no resulta adecuada para conformación en hebras, el método preferido es la formación de microgránulos sumergida. Las temperaturas durante la formación de microgránulos no deberían superar 30 °C. Opcionalmente, se puede añadir un tensioactivo al agua de enfriamiento durante la formación de microgránulos para evitar la aglomeración de los microgránulos.

La mezcla de agua y microgránulos copoliméricos enfriados se transporta hasta un dispositivo de secado tal como un dispositivo de secado centrífugo para la retirada de agua. Se pueden recoger los microgránulos en una caja o bolsa de plástico con cualquier volumen para el almacenamiento y transporte. En las mismas condiciones de almacenamiento y/o transporte en condiciones ambientales, los microgránulos pueden presentar tendencia a la aglomeración y adherencia. Estos se pueden triturar fácilmente por métodos mecánicos para proporcionar piezas sólidas de área superficial elevada para la disolución rápida y sencilla en aceite.

II. Funcionalización de la Disolución de Intermedio Copolimérico Sometido a Formación de Microgránulos

50 Disolución de Intermedio Copolimérico Sometido a Formación de Microgránulos

Se puede proporcionar el intermedio copolimérico sometido a formación de microgránulos en forma microgránulos triturados o no triturados. El intermedio copolimérico acilado y sometido a formación de microgránulos se disuelve en un aceite neutro natural. Generalmente, los microgránulos se disuelven en el disolvente a una nivel de introducción de un 5 % en peso a un 25 % en peso, en particular de un 10 % en peso a un 15 % en peso, y más particularmente de un 12 % en peso a un 13 % en peso, basado en la viscosidad de la disolución resultante (soluto y disolvente).

El intermedio copolimérico sometido a formación de microgránulos se puede disolver en un disolvente neutro a una temperatura de, por ejemplo, 135 a 165 °C con agitación mecánica bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de disolvente se pulveriza con un gas inerte durante la disolución durante aproximadamente 4 a 16 horas. Este tratamiento se puede llevar a cabo en un recipiente de proceso continuo de capacidad apropiada.

El gas de rociado inerte puede ser nitrógeno. La disolución y el rociado, si se utilizan, pueden ser anteriores al procedimiento de aminación posterior. Se ubican uno o más rociadores dentro del recipiente en puntos sumergidos por debajo de la superficie de la disolución, preferentemente cerca de la parte inferior de la disolución, y se borbotea un gas inerte a través de la disolución. El rociado de nitrógeno retira la humedad del intermedio copolimérico disuelto

y el aceite de disolvente. De manera importante, la retirada de humedad del intermedio copolimérico actúa para convertir de nuevo cualesquiera diácidos dicarboxílicos poliméricos presentes en la forma deseada de anhídrido dicarboxílico copolimérico.

- 5 Por ejemplo, cuando se usa anhídrido maleico como monómero de injerto, una parte del intermedio copolimérico sometido a formación de microgránulos se puede transformar inadvertidamente en una forma de diácido succínico copolimérico. En general, este cambio es más susceptible de suceder como función de una vida de almacenamiento prolongada. El hecho de llevar a cabo el rociado de nitrógeno durante la disolución del intermedio copolimérico y antes de la aminación tiene la ventaja de convertir de nuevo el diácido succínico copolimérico en la forma deseada y activa
- 10 de anhídrido succínico polimérico antes de hacer reaccionar de forma adicional el intermedio copolimérico y de someterlo a funcionalización (por ejemplo, aminación). Por consiguiente, se puede obtener un producto aminado activo y más altamente funcionalizado en el procesado posterior. La conversión del diácido succínico polimérico de nuevo en la forma activa de anhídrido succínico polimérico se puede controlar midiendo la viscosidad de la disolución. La viscosidad de la disolución disminuye significativamente desde un valor inicial elevado hasta un valor de estado estacionario tras la conversión de todo o esencialmente todo el diácido succínico polimérico de nuevo hasta la forma deseada de anhídrido succínico polimérico.

El aceite neutro puede estar seleccionado entre una reserva de base de Grupo I, reserva de base de Grupo II, reserva de base de Grupo III, Grupo IV o poli-alfa-olefinas (PAO), o mezclas de aceite de base de los mismos.

20 Preferentemente, la reserva de base o la mezcla de reservas de base tiene un contenido saturado de al menos un 65 %, más preferentemente al menos un 75 %; un contenido de azufre de menos de un 1 %, preferentemente menos de un 0,6 %, en peso; y un índice de viscosidad de al menos 85, preferentemente de al menos 100. Estas reservas de base se pueden definir como se muestra a continuación:

- 25 Grupo I: reservas de base que contienen menos de un 90 % de saturados y/o más de un 0,03 % de azufre y que tienen un índice de viscosidad mayor o igual de 80 y menor o igual que 120 usando métodos de ensayo especificados en la Tabla 1 de la publicación "Engine Oil Licensing and Certification Sheet" Industry Services Department de American Petroleum Institute (API), 14ª Ed., diciembre de 1996, Adenda I, diciembre de 1998;
- 30 Grupo II: reservas de base que contienen igual o más de un 90 % de saturados y/o más de un 0,03 % de azufre y que tienen una viscosidad igual o mayor de 80 y menor de 120 usando métodos de ensayo especificados en la Tabla 1 referenciada con anterioridad;
- Grupo III: reservas de base que tienen igual o menos de un 0,03 % en peso de azufre, igual o más de un 90 % de saturados e igual o más de un 120 usando los métodos de ensayo especificados en la Tabla 1 referenciada con
- 35 anterioridad.
- Grupo IV: reservas de base que comprenden PAO.

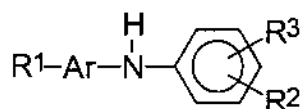
Para las presentes definiciones, se puede determinar el nivel de saturados por medio de ASTM D 2007, se puede determinar el índice de viscosidad por medio de ASTM D 2270; y el contenido de azufre por medio de uno de ASTM D 2622, ASTM D 4294, ASTM D 4927 o ASTM D 3120.

Aminación de Intermedio Copolimérico Disuelto

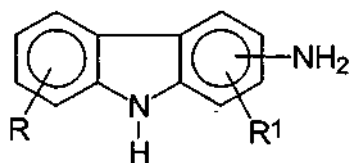
45 El intermedio copolimérico disuelto y sometido a formación de microgránulos que posee funciones de acilación de ácido carboxílico se hace reaccionar con un compuesto de amina. La amina puede estar seleccionada entre compuestos tales como los descritos, por ejemplo, en las Patentes de Estados Unidos n.º 4.863.623, 5.075.383 y 6.107.257, cuyas descripciones se incorporan en el presente documento por referencia.

En una realización, el compuesto de amina puede estar seleccionado entre el grupo que consiste en:

- 50 (a) una N-arilfenilendiamina representada por medio de la fórmula:



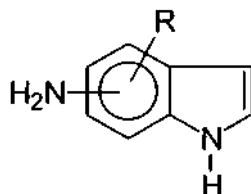
- 55 en la que Ar es aromático y R¹ es -H, -NH₂, -(NH-Aril)_n-H, -(NH-Alquil)_n-H, -NH-arilalquilo, un radical de cadena lineal o ramificada que tienen de 4 a 24 átomos de carbono que puede ser alquilo, alqueno, alcoxilo, aralquilo, alcarilo, hidroxialquilo o aminoalquilo, R² es -(NH₂), -(NH(CH₂)_n)_m-NH₂, -(CH₂)_n-NH₂, -aril-NH₂, en el que n y m tienen cada uno de ellos un valor de 1 a 10 y R³ es hidrógeno, alquilo, alqueno, alcoxilo, aralquilo, alcarilo que tiene de 4 a 24 átomos de carbono,
- 60 (b) un aminocarbazol representado por medio de la fórmula:



en la que R y R¹ representen hidrógeno o un alquilo, alquenilo o radical alcoxilo que tiene de 1 a 14 átomos de carbono,

5

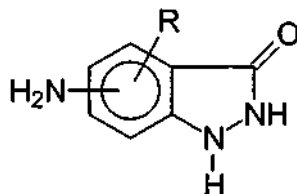
(c) un aminoindol representado por la fórmula:



en la que R representa hidrógeno o un radical alquilo que tiene de 1 a 14 átomos de carbono,

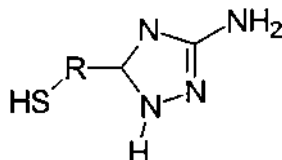
10

(d) una amino-indazolinona representada por la fórmula:



en la que R es hidrógeno o un radical alquilo que tiene de 1 a 14 átomos de carbono, (e) un aminomercaptotriazol representado por la fórmula:

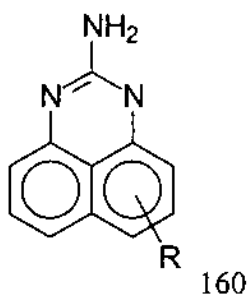
15



en la que R puede estar ausente o puede ser un hidrocarburo lineal o ramificado C₁ - C₁₀ seleccionado entre el grupo que consiste en alquilo, arilo, alcarilo o arilalquilo.

20

(f) una aminopiridina representada por la fórmula:

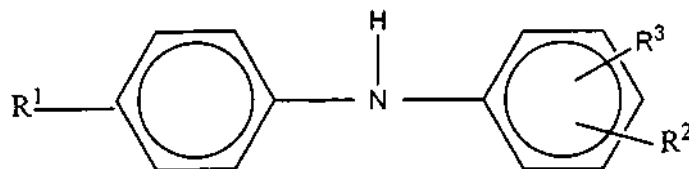


160

en la que R representa hidrógeno o un radical alquilo o alcoxilo que tiene de 1 a 14 átomos de carbono.

25

En una realización, el compuesto de amina puede ser, por ejemplo, una N-arilfenilendiamina representada por medio de la fórmula general:



en el que R¹ es hidrógeno, -NH-arilo, -NH-arilalquilo, -NH-alquilo un radical de cadena lineal o ramificada que tienen de 4 a 24 átomos de carbono que puede ser alquilo, alquenoilo, alcoxilo, aralquilo, alcarilo, hidroxialquilo o aminoalquilo; R² es -NH₂, CH₂-(CH₂)_n-NH₂, CH₂-aril-NH₂, en el que n tiene un valor de 1 a 10 y R³ es hidrógeno, alquilo, alquenoilo, alcoxilo, aralquilo, alcarilo que tiene de 4 a 24 átomos de carbono.

Aminas particularmente útiles en la presente divulgación son N-arilfenilendiaminas, más específicamente las N-fenilfenilendiaminas, por ejemplo, N-fenil-1,4-fenilendiamina, N-fenil-1,3-fenilendiamina y N-fenil-1,2-fenilendiamina.

Ilustraciones de otras aminas útiles incluyen las descritas en las patentes de Estados Unidos Nos. 4.863.623 y 6.107.257, que se incorporan en la presente memoria por referencia.

Se prefiere que las aminas contengan únicamente un grupo de amina primaria para evitar el acoplamiento y/o la gelificación de los copolímeros de olefina.

La reacción entre el intermedio de sustrato copolimérico que tiene injertados sobre el mismo una función de acilación de ácido carboxílico y el compuesto de amina prescrito se lleva a cabo preferentemente por medio de calentamiento de la disolución del sustrato copolimérico bajo condiciones inertes y posterior adición del compuesto de amina a la disolución caliente generalmente con mezcla para llevar a cabo la reacción. Resulta conveniente emplear una disolución de aceite del sustrato copolimérico calentado a una temperatura de 120° a 175°, al tiempo que se mantiene la disolución bajo atmósfera de nitrógeno. El compuesto de amina se añade a la presente disolución y se lleva a cabo la reacción en las condiciones apuntadas.

El compuesto de amina se puede disolver con un tensioactivo y se puede añadir a un aceite lubricante sintético o mineral o disolución de disolventes que contiene el copolímero de olefina acilado. Esta solución se calienta con agitación bajo una purga de gas inerte a una temperatura dentro del intervalo de 120° a 200 °C como se describe en la patente de Estados Unidos N.º 5.384.371, cuya divulgación se incorpora por referencia en el presente documento. Las reacciones se llevan a cabo de manera apropiada en un reactor agitado bajo purga de nitrógeno.

En un aspecto, se hace reaccionar una disolución polimérica de aceite de anhídrido succínico con N-fenil-1,4-fenilendiaminas, junto con un alcohol laurílico etoxilado en un reactor a 165 °C.

Los tensioactivos que se pueden usar para llevar a cabo la reacción del copolímero de olefina acilado con la(s) poliamina(s) incluyen, sin limitación, a los caracterizados por tener (a) características de solubilidad compatibles con aceite lubricante sintético o mineral, (b) características de punto de ebullición y presión de vapor para no modificar el punto de inflamación del aceite y (c) polaridad apropiada para solubilizar la(s) poliamina(s).

Una clase apropiada de dichos tensioactivos incluyen los productos de reacción de compuestos hidroxil alifático o aromáticos con óxido de etileno, óxido de propileno o mezclas de los mismos. Dichos tensioactivos se conocen comúnmente como alcoxilatos alifáticos o fenólicos. Ejemplos representativos son tensioactivos SURFONIC® L-24-2, NB40, N-60, L-24-5, L-46-7 (Huntsman Chemical Company), NEODOL® 23-5 y 25-7 (Shell Chemical Company) y TERGITOL® (Union Carbide). Los tensioactivos útiles pueden incluir los que contienen un grupo funcional, por ejemplo, - OH, capaz de reaccionar con el copolímero de olefina acilada. También es útil alcohol laurílico etoxilado (C₁₂H₂₅(OCH₂CH₂)_nOH) en la presente memoria. El alcohol laurílico etoxilado se identifica con el n.º. CAS 9002-92-0. El alcohol laurílico etoxilado es un coadyuvante de procesado y un estabilizador de viscosidad para el producto final de modificador de viscosidad multifuncional. El alcohol laurílico etoxilado facilita la carga de amina en la mezcla de reacción. Es un agente de reacción que garantiza que no queda funcionalidad acilada sin reaccionar. Cualquier funcionalidad acilada que no haya reaccionado provoca una disminución de viscosidad no deseada en las formulaciones lubricantes terminadas. El tensioactivo también modifica la respuesta viscoelástica en el producto multifuncional de modificador de viscosidad que permite una manipulación mejorada a baja temperatura (de 70 a 90 °C).

La cantidad de tensioactivo usada depende en parte de la capacidad de solubilización de la amina. Normalmente, se emplean concentraciones de un 5 a un 40 % en peso de amina. Los tensioactivos se pueden añadir por separado, en lugar de o además de los concentrados comentados con anterioridad, de manera que la cantidad total de tensioactivo

en el aditivo terminado es de un 10 % en peso o menos.

Los copolímeros de olefina multi-funcional altamente injertados de la presente divulgación se pueden incorporar en el aceite lubricante de cualquier forma apropiada. Por tanto, los copolímeros de olefina multi-funcional altamente injertados se pueden añadir directamente al aceite lubricante por medio de dispersión o disolución de los mismos en el aceite lubricante en la concentración deseada. Dicha mezcla con el aceite lubricante puede tener lugar a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas. Como alternativa, los copolímeros de olefina multi-funcional altamente injertados se pueden mezclar con un diluyente/disolvente soluble en aceite apropiado (tal como benceno, xileno, tolueno, aceites de base lubricantes y destilados de petróleo) para formar un concentrado, y posteriormente mezclar el concentrado con un aceite lubricante para obtener la formulación final. Típicamente, dichos concentrados de aditivo contienen (sobre la base de principio activo (A.I.) de aproximadamente un 3 a aproximadamente un 45 % en peso, y preferentemente de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 35 % en peso, de aditivo copolimérico de olefina multifuncional altamente injertado, y típicamente de aproximadamente un 20 a un 90 % en peso, preferentemente de aproximadamente un 40 a un 60 % en peso, de aceite de base, basado en el peso del concentrado.

Estabilización de color

Varias de los reaccionantes de amina tienen la tendencia de formar productos de oxidación altamente coloreados, que comprenden miembros de la clase de antioxidantes de amina de tinción. La amina que no ha reaccionado que se deja en la disolución de aceite tras la reacción de aminación puede aumentar hasta un color no deseado y/o inestable en la disolución de aceite. El copolímero de olefina acilado también se puede someter a estabilización de color tras la reacción de aminación, tal como mediante reacción del copolímero de olefina acilada con un aldehído de alquilo C₇ a C₁₂ (por ejemplo, nonil aldehído). Por ejemplo, la reacción puede transcurrir cuando se añade agente de alquil aldehído en una cantidad de aproximadamente un 0,2 a aproximadamente un 0,6 %, en condiciones similares de presión y temperatura, tal y como se usa en la reacción de aminación durante aproximadamente 2 a aproximadamente 6 horas.

Filtración

Para aumentar la pureza del producto copolimérico aminado de olefina acilada con estabilización de color, se puede filtrar en bolsa o cartucho o ambos en serie.

Producto de Reacción de Aditivo

Como se indica anteriormente, el intermedio copolimérico, en una realización, se puede preparar en ausencia de disolvente. Además, el intermedio copolimérico se puede recibir en forma de microgránulos o bala como material de partida para llevar a cabo funcionalización(es) adicional(es), viz aminación y estabilización de color, sobre el intermedio copolimérico injertado. No es necesario recibir el intermedio copolimérico directamente desde la cara de la boquilla de un extrusor o recipiente de reacción de injertado similar, sino que el intermedio copolimérico se ha sometido a separación de vacío de los componentes que no han reaccionado y formación de microgránulos antes de llevar a cabo estas funcionalizaciones adicionales sobre el mismo. Por lo tanto, el intermedio copolimérico sometido a formación de microgránulos contiene menos contaminantes que un producto que se ha injertado en presencia de un disolvente (que puede conducir a productos de reacción secundarios) y/o se puede aminar inmediatamente después de la reacción de injertado como parte de una configuración de flujo de proceso continuo (que deja componentes que no han reaccionado en forma de impurezas en la masa de reacción).

Además, el uso de rociado de gas inerte sobre el intermedio copolimérico disuelto en el aceite neutro antes de la amina tiene la ventaja de convertir el diácido succínico polimérico presente de nuevo en la forma deseada de anhídrido succínico polimérico antes de hacer reaccionar el intermedio copolimérico de forma adicional y someterlo a funcionalización (por ejemplo, aminación).

Además, debido a que monómero de injerto que no ha reaccionado, por ejemplo, anhídrido maleico se retira eficazmente tras la etapa de injertado durante la separación de vacío que precede a la formación de microgránulos y la disolución, la aminación transcorre de manera más eficaz. Es decir, la presencia de monómeros de injerto que no ha reaccionado resulta indeseable durante la etapa de aminación ya que pueden competir con el copolímero injertado (intermedio polimérico) en las reacciones con la amina, reduciendo el nivel de funcionalización logrado.

Por lo tanto, el producto final de reacción multi-funcional de las realizaciones de la presente divulgación contiene menos impurezas (es decir, reaccionantes que no han reaccionado, productos de reacción secundarios y sub-productos) y es más activo para una cantidad concreta del mismo. En una realización, el producto de reacción de aditivo contiene menos de un 0,1 % en peso de impurezas totales que comprenden reaccionantes que no han reaccionado, productos de reacción secundarios y sub-productos de reacción. El resto está compuesto por un copolímero de olefina multi-funcionalizada injertado y activo, que se encuentra en combinación completa o sustancial con cierta cantidad secundaria de aditivo inerte introducido durante el procesado, tal como un antioxidante o colorante, que no reduce significativamente o evita la actividad del compuesto de producto.

Los copolímeros de olefina multi-funcional altamente injertados los compuestos de producto copolimérico de olefina multi-funcionales de la presente divulgación opcionalmente se pueden pos-tratar para conferir propiedades adicionales

necesarias o deseadas para una aplicación lubricante específica. Las técnicas de pos-tratamiento se conocen bien en la técnica e incluyen boración, fosforilación, glicolación, etileno-carbonatación y maleinación.

III. Composiciones Lubricantes

Los productos copoliméricos de olefina multi-funcional altamente injertados de la presente divulgación se puede usar de manera beneficios, directa o alternativamente, como pre-diluidos en un aceite de base en forma de concentrado, como aditivos únicos para lubricantes. En consecuencia, se divulga una composición de aceite lubricante que comprende una cantidad principal de un aceite de viscosidad lubricante y una cantidad secundaria del producto de reacción de aditivo descrito con anterioridad. Para determinados fines, "principal" se comprende que representa más de un 50 por ciento en peso de la composición de aceite, y por el contrario, "secundario" se comprende que representa menos de un 50 por ciento en peso de la composición de aceite. Los productos copoliméricos de olefina multi-funcional altamente injertados de la presente divulgación encuentran su utilidad principal en las composiciones de aceite lubricante que emplean un aceite de base en el cual se disuelven los aditivos o se dispersan en una cantidad suficiente para proporcionar la funcionalidad deseada. Dichos aceites de base pueden ser naturales, sintéticos o mezclas de los mismos. Los aceites de base apropiados para su uso en la preparación de composiciones de aceite lubricante de la presente divulgación incluyen los empleados convencionalmente como aceites lubricantes de cárter para motores de combustión interna de ignición por chispa y compresión, tales como motores de camiones y automóviles, motores diésel marinos y de ferrocarril y similares. Los motores de combustión interna que se pueden lubricar ventajosamente con aceites lubricantes de cárter que contienen aditivos de mejorador VI únicos que se explican en la presente memoria incluyen motores de alimentación con combustible de gasolina, gasohol y diésel. Los motores diésel que se pueden lubricar de manera ventajosa incluyen motores diésel de altas prestaciones, que incluyen los equipados con sistemas de recirculación de gases de escape (EGR).

Entre otras ventajas, en ensayos de rendimiento, se ha observado que estos aditivos, tal como se describe en los ejemplos más adelante, proporcionan propiedades mejoradas de dispersión de hollín, control de depósitos y formación de película en comparación con los aditivos convencionales de mejorador VI. Se puede lograr un control mejorado de la agregación de hollín y protección frente al desgaste mediante el uso de aceites que contienen aditivos únicos de la presente divulgación en aceites lubricantes usados para lubricar motores de combustión interna, en particular motores diésel de altas prestaciones equipados con EGR (especialmente motores de EGR refrigerados).

Los motores de EGR lubricados y refrigerados dentro del alcance de la presente divulgación incluyen motores de automoción, motores de camión de gasolina y diésel de altas y bajas prestaciones, motores de combustión de gasolina, motores diésel, motores híbridos eléctricos/combustión interna. Estos pueden incluir motores EGR refrigerados por medio de la circulación o intercambio de calor de agua, mezclas de agua/hidrocarburos, mezclas de agua/glicol y/o aire o gas.

En una realización, las composiciones de aceite lubricante de la presente divulgación logran un valor ponderado de deméritos-1P (WSP) menor de 250, un valor superior de carbono (TLC) menor de 20 y un valor inferior de carbono (TGC) menor de 20, en el Método de Ensayo Caterpillar IP. Estos resultados muestran el control mejorado de depósitos, en particular en comparación con los aceites de motor que contienen los dispersantes actuales comerciales de modificador VI tales como HiTEC® H5777 (Afton Chemical).

Las composiciones de aceite lubricante de la presente divulgación también muestran propiedades mejoradas de formación de película límite. Por ejemplo, las composiciones de aceite lubricante de la divulgación forman películas límite que tienen un valor de película en porcentaje de aproximadamente 80 a aproximadamente 95 en el ensayo de Equipo Recíproco de Alta Frecuencia (HFRR) llevado a cabo a un nivel de hollín de un 3 % (negro de carbono) (véase la Figura 2), donde el porcentaje de película viene determinado de acuerdo con un método descrito en la patente de Estados Unidos 6.767.971. A un nivel de hollín de un 6 % (negro de carbono), las composiciones de aceite lubricante forman una película límite que tiene un valor de película en porcentaje de aproximadamente un 50 a aproximadamente un 70 en el ensayo de HFRR, determinándose el porcentaje de película de manera similar. Se ha comprobado experimentalmente que las propiedades de formación de película límite de los lubricantes que contienen el producto de reacción de aditivo de la presente divulgación son superiores a las de los dispersantes comerciales de modificador VI tal como HiTEC® H5777, a niveles de hollín tanto de un 3 % como de un 6 % (véase la Figura 2). Las composiciones lubricantes de la invención tienen valores mayores de porcentaje de película en los ensayos de HFRR que los lubricantes modificados con HiTEC® H5777 a ambos niveles de hollín. Como se comprende de manera general, las mediciones del valor de película más elevado por medio de HFRR indican la formación de película límite, y vice versa con respecto a los valores de película más pequeños. Se ha comprobado en estudios anteriores publicados en el presente campo que la capacidad de los fluidos lubricantes para formar películas límite en presencia de contaminantes puede contribuir a que estos fluidos eviten el desgaste del motor. Estudios publicados previamente también han apuntado que las películas límites más gruesas deberían proporcionar una mejor protección frente al desgaste que las películas límites más finas, tal como en un entorno de lubricación que contiene hollín, a igualdad del resto de parámetros. Por ejemplo, véase Devlin, Mark T. et al., Film Formation Properties of Polymers in the Presence of Abrasive Contaminants," SAE 2002-01-2793, 2002, Society of Automotive Engineers, Inc., 9 páginas en total, cuyas descripciones se incorporan con toda finalidad en la presente memoria.

Las composiciones de aceite lubricante de la presente divulgación también tienen mayor eficiencia de espesado, tal y como se mide gracias a mediciones de viscosidad cinemática a 100 °C (KV100) en comparación con los dispersantes comerciales de modificador VI tal como HiTEC® H5777. Por ejemplo, en una realización, la composición de aceite lubricante de la presente divulgación puede tener una viscosidad cinemática a 100 °C (KV100) dentro del intervalo 9,3 a 21,8 cSt. En otra realización tiene un valor de KV100 dentro del intervalo 9,3 a 16,3 cSt. En otra realización tiene un valor de KV100 dentro del intervalo 15 a 16,3 cSt.

Las composiciones de aceite lubricante de la presente divulgación también logran un aumento de viscosidad menor de 10 cSt, y en particular menor de 8 cSt, a 100 °C a una nivel de hollín de hasta un 6,0 % en el ensayo Mack T-11.

Los resultados ventajosos también se logran mediante el empleo de mezclas de aditivo de la presente divulgación en aceites de base que se emplean convencionalmente y/o se adapta para su uso como fluidos de transmisión de energía, fluidos hidráulicos de altas prestaciones, fluidos de dirección asistida y similares. Los lubricantes de caja de cambios, aceites industriales, aceites de bomba y otras composiciones de aceite lubricante también se puede aprovechar de la incorporación en los mismos de las mezclas de aditivo de la presente divulgación.

Estas formulaciones de aceite lubricante contienen convencionalmente aditivos adicionales que proporcionan las características que se precisan en las formulaciones. Entre estos tipos de aditivos se incluyen mejoradores de índice de viscosidad adicionales, antioxidantes, inhibidores de la corrosión, detergentes, dispersantes, depresores del punto de vertido, agentes anti-desgaste, agentes antiespumantes, des-emulsionantes y modificadores de fricción.

En la preparación de las formulaciones de aceite lubricante, resulta práctica común introducir los aditivos en forma de un 10 a un 80 % en peso de concentrados de principio activo en el aceite de hidrocarburo, por ejemplo, aceite lubricante mineral u otro disolvente apropiado.

Normalmente, los concentrados se pueden diluir con 3 a 100, por ejemplo, de 5 a 40, partes en peso de aceite lubricante por cada parte en peso del envase de aditivo en la formación de los lubricantes terminados, por ejemplo, aceites de motor de cárter. La finalidad de los concentrados, por supuesto, consiste en hacer que la manipulación de los diversos materiales resulta menos difícil e incómoda, así como también facilitar la disolución o dispersión de la mezcla final. Por tanto, los copolímeros de olefina multi-funcional altamente injertados normalmente el copolímero de olefina multi-funcional se emplea en forma de un 10 a un 50 % en peso de concentrado, por ejemplo, en una fracción de aceite lubricante. En una realización, la cantidad de mejorador de viscosidad de dispersante en el aceite lubricante terminado es de aproximadamente un 0,5 por ciento en peso a aproximadamente un 18 por ciento en peso, y de forma particular de aproximadamente un 1 por ciento en peso a aproximadamente un 2,5 por ciento en peso. Por tanto, positivamente el producto de reacción de aditivo puede estar presente en aceites lubricantes divulgados en la presente memoria, en una cantidad de aproximadamente un 0,5 por ciento en peso a aproximadamente un 18 por ciento en peso.

Generalmente, los productos copoliméricos de olefina multi-funcional altamente injertados de la presente divulgación se usan en forma de mezcla con una reserva de base de aceite lubricante, comprendiendo la reserva de base de aceite lubricante un aceite de viscosidad lubricante, que incluye aceites lubricantes naturales, aceites lubricantes sintéticos y mezclas de los mismos. En una realización, el aceite de viscosidad lubricante consiste en aceites naturales, aceites sintéticos y mezclas de los mismos.

Los aceites naturales incluyen aceites animales y aceites vegetales (por ejemplo, aceite de ricino y aceite de manteca), aceites de petróleo líquidos e hidro-refinados, aceites lubricantes minerales tratados con ácido o tratados con disolvente de los tipos parafínico, nafténico y parafínico-nafténico mixtos. Los aceites de viscosidad lubricante procedentes de carbón o esquisto también son aceites de base útiles. Los aceites lubricantes sintéticos de la presente divulgación incluyen uno de cualquier número de los aceites de hidrocarburo sintéticos usados, que incluyen, pero sin limitación, poli-alfa-olefinas, sustancias aromáticas alquiladas, polímeros de óxido de alquileño, copolímeros, terpolímero, interpolímeros y derivados de los mismos en los que los grupos hidroxilo terminales se han modificado por medio de esterificación, eterificación, etc., ésteres de ácidos dicarboxílicos y aceites basados en silicio.

Se divulga además un método de ampliación de los intervalos de cambio de lubricante en el vehículo. Dicho método comprende añadir y operar en el cárter del vehículo la composición de aceite lubricante descrita con anterioridad.

Se divulga también un método de lubricación de la transmisión de un motor de combustión interna donde dicho método comprende lubricar dicha transmisión de dicho motor con la composición de aceite lubricante descrita con anterioridad. También se divulga un método de lubricación de un motor de combustión interna donde dicho método comprende lubricar al cárter de dicho motor la composición de aceite lubricante descrita con anterioridad.

Las composiciones lubricantes de la presente divulgación también pueden mejorar el ahorro de combustible y la duración del ahorro de combustible del vehículo. Pueden también ofrecer propiedades de temperatura mejoradas.

Los siguientes ejemplos ilustran la preparación y uso de copolímeros de olefina multi-funcional, altamente injertados de la presente divulgación. Todas las cantidades, porcentajes, partes y relaciones están en peso, a menos que se

indique lo contrario.

Ejemplos

5 Ejemplo I: (preparación de modificador de viscosidad multi-funcional altamente injertado (dog = 1,9): intermedio copolimérico)

Inicialmente se preparó un copolímero de olefina acilado y sometido a formación de microgránulos de la siguiente manera. Se alimentó un copolímero de etileno-propileno (EPM) con un contenido de etileno de un 59 % en moles (49 % en peso) y un número de peso molecular (Mn entre 150.000 y 200.000) en un extrusor de husillo gemelar en co-rotación de multi-zona. Inicialmente, se deshidrató el copolímero de olefina en una primera zona del extrusor a una temperatura de aproximadamente 200 a 400 °C, tiempo de residencia menor de 5 minutos. Se preparó un copolímero de propileno-etileno acilado por medio de injertado de radicales libres de anhídrido maleico, en ausencia de disolvente, sobre una cadena principal copolimérica de etileno-propileno en el extrusor mediante la introducción de un anhídrido y un iniciador de radicales libres de peróxido en cantidades, y a una temperatura y un período de tiempo apropiados para proporcionar un copolímero de propileno-etileno acilado que tiene un DOG de 1,9. El copolímero de propileno-etileno acilado tiene un peso molecular promedio expresado en número de aproximadamente 30.000 a 60.000, tal y como viene determinado por medio de cromatografía de permeabilidad de gel. Las condiciones de reacción y las proporciones molares de anhídrido maleico y copolímero de etileno-propileno fueron tales que se injertaron 13 moléculas de anhídrido maleico sobre la cadena principal copolimérica de olefina. Esto es equivalente a 0,4 grupos carboxílicos por cada 1000 Mn de polímero para formar el copolímero de propileno-etileno acilado. Se retiraron los productos de descomposición de peróxido y anhídrido maleico que no habían reaccionado con separación de vacío. Se calentó la masa de reacción desde 300 °C a 400 °C. Se aplicó un vacío mayor de 28 pulgadas (711,2 mm) de Hg (menos de 1,9 pulgadas (48,3 mm) absolutos de Hg). El intermedio polimérico se enfría y se somete a formación de microgránulos. Se transporta una suspensión de microgránulos y agua hasta una centrifuga para separar los microgránulos del agua. Se secan los microgránulos en un dispositivo de secado fluidizado. El producto intermedio sometido a formación de microgránulos se envasa en bolsas de 25 kg, y se almacena durante aproximadamente 30 días.

Se mezclaron 1830 kg de producto intermedio sometido a formación de microgránulos con 12.248 kg de aceite neutro de disolvente del Grupo I a una temperatura de 135 °C con agitación mecánica al tiempo que se mantuvo la mezcla bajo una atmósfera de nitrógeno. Mientras se producía la disolución del copolímero, se roció la disolución con gas de nitrógeno a una tasa de aproximadamente un par de pies cúbicos/minuto (0,057 m³/minuto) y se continuó la mezcla bajo atmósfera de nitrógeno durante 4 horas adicionales a una rampa de temperatura de 165 °C. Posteriormente, se hicieron reaccionar 14080 kg de la disolución de aceite resultante del copolímero con 87 kg de n-fenil-p-fenileno (NPPDA) y 470 kg de alcohol laurílico etoxilado (SURFONIC® L24-2, Hunstman Chemical Company) en una reacción llevada a cabo durante 42 horas a una temperatura entre 160 y 170 °C bajo atmósfera de nitrógeno y con agitación mecánica. Para la estabilización de color, se combinó la mezcla de reacción que contenía el producto aminado con 59 kg de nonil aldehído durante 4 horas como enfriamiento desde 160 °C a 110 °C con agitación bajo atmósfera de nitrógeno. Se filtró la mezcla de reacción resultante que contenía el producto de reacción de copolímero de injerto multi-funcionalizado.

Propiedades del Compuesto de Modificador VI

Se analizaron el producto de reacción copolimérico de injerto multi-funcionalizado preparado de la manera descrita anteriormente, identificado en la presente memoria como Muestra N.º 1 y un dispersante-modificador VI (HiTEC® 5777, Afton Corporation) y se encontró que tenía las propiedades indicadas en la Tabla 1 siguiente.

Tabla 1: Propiedades Analíticas de los Modificadores VI

Propiedad	HiTEC® 5777	Muestra N.º 1
Contenido de polímero, % en peso	12,9	12,7
Peso molecular, Mn	84217	85007
Nitrógeno, %	0,089	0,082
DOG	1,9-2,1	1,9

Como se puede observar a partir de los resultados de la Tabla 1, el producto de reacción de aditivo usado en la invención tiene propiedades comparables con el dispersante-modificador VI comercial.

Ensayos de Rendimiento de Motor

Se llevó a cabo el ensayo de rendimiento de motor para comparar el rendimiento de la Muestra N.º 1 de modificador VI frente al producto comercial HiTEC® 5777. Se prepararon formulaciones idénticas de aceite de motor de altas

- prestaciones que diferían únicamente en el componente particular de dispersante de modificador VI. Las formulaciones de aceite sometidas a ensayo contenían un copolímero de dispersante de modificador VI (aproximadamente un 2,2 %), poliisobutilen succinimida borada con protección de maleato (3,3 %), dispersante de succinimida con protección glicolada (1,4 %), dialquilditiofosfato de cinc (1 %), fenato de calcio (1 %), sulfonato de calcio de alfa-olefina C₁₄-C₂₄ neutra (0,48 %), sobre base de sulfonato de calcio de alfaolefina C₁₄-C₂₄ (0,11%), diarilamina (0,7 %), monooleato de glicerol (0,4 %), se usó fenol de peso molecular elevado (1,5 %) en el cárter de motor de altas prestaciones Caterpillar. Los porcentajes de cada componente incluidos en el paréntesis representan el porcentaje en peso de cada componente en las composiciones de aceite lubricante, basado en el peso final de la composición de aceite lubricante. El resto de la composición de aceite lubricante consistió en un aceite de base del Grupo II. Se añadieron PPD y un anti-espumante en concentraciones secundarias (es decir, < 0,2 %). Estas composiciones de aceite lubricante tuvieron un TBN de 8,3. Los porcentajes de ceniza sulfatada, azufre y fósforo presentes en la composición de aceite lubricante fueron de un 0,88 %, 0,29 % y 0,107 %, respectivamente. Se formuló el Aceite 1 que representa a la presente divulgación con un 2,2 % en peso de Muestra N.º 1 de modificador VI de la invención, mientras que se formuló el Aceite de Comparación A con un 2,2 % en peso de HiTEC® 5777 como dispersante de modificador VI. Posteriormente se sometió cada composición lubricante resultante a un ensayo de motor de motor de Caterpillar 1P. Los resultados se muestran en la Tabla 2 siguiente. Cualesquiera límites de conformidad aplicables para un parámetro también vienen indicados en la Tabla 2.

Tabla 2: Datos de Ensayo de Motor de Altas Prestaciones

Aceite de Ensayo	Aceite de Comparación A	Aceite 1	
Modificador VI de Ensayo	HiTEC® 5777	Muestra N.º 1	
Aceite de Base de Ensayo	Grupo II	Grupo II	
Envase de Aditivo de Ensayo	Prototipo PC10	Prototipo PC10	
Datos analíticos			Límites
P, ppm	1069	1063	1200 max
S, ppm	3060	3525	4000 (max)
Ceniza sulfatada, %	0,88	0,93	1,00 (max)
TBN, D 2896	7,5	6,7	-
KV a 100 °C, cSt	14,46	16,23	16,3 (max)
CCS a -20 °C, cP	5198	5747	7000 (max)
B, ppm	436	423	-
Ca, ppm	1942	1948	-
Zn, ppm	1200	1199	-
CAT 1P Resultados de Ensayo de Motor			Límites
TLC	24,5	17,8	40 (max)
TGC	30	16,8	36 (max)
WDP	318,4	239,2	350 (max)
Promedio O.C., g/h	5,4	4,1	12,4 (max)
O.C. final, g/h	7,3	3,8	14,6 (max)
Rayado	ninguno	ninguno	ninguno

- Los resultados indicados anteriormente del ensayo de motor Caterpillar 1P muestran que el lubricante que contiene la Muestra N.º 1 proporcionó un mejor control de depósitos que el lubricante que contenía al modificador comercial. Este resultado se considera sorprendente e inesperado debido a que los compuestos copoliméricos de modificador VI sometidos a ensayo fueron generalmente equivalentes en cuanto a parámetros de rendimiento analítico. En comparación con los resultados observados para el lubricante comparativo que contiene el compuesto de modificador VI comercial, el lubricante que contiene la Muestra N.º 1 tuvo valores reducidos y significativamente menores en los deméritos ponderados Caterpillar IP - 1P (WDP), depósitos de carbono inferior (TGC) y carbono superior (TLC), lo

cual permite concluir que la Muestra N.º 1 es superior. La Muestra N.º 1 también tuvo una eficiencia de espesado mayor, en comparación con la del aditivo comercial de comparación, como se muestra por medio de la diferencia de los valores de viscosidad cinemática.

- 5 La composición de aceite lubricante que contiene la Muestra N.º 1 también logró un valor de aumento de viscosidad de paso de aproximadamente 7,3 cSt a 100 °C a una nivel de hollín de hasta un 6,0 % en el ensayo de Mack T-11.

Se midieron las propiedades de fricción límite de fluidos de ensayo usando un Equipo Recíproco de Frecuencia Elevada (HFRR) con aceites que contenían negro de carbono usando el método descrito en SAE 2002-01-2793.

- 10 Generalmente, el HFRR opera por medio de oscilación de una bola a través de una placa en una celda de muestra que contiene 1-2 ml de muestra. Se puede controlar la frecuencia de oscilación, la longitud de trayectoria de la bola, la carga aplicada a la bola y la temperatura de ensayo. Controlando estos parámetros, se pueden evaluar las propiedades de fricción límite del fluido. Se llevaron a cabo ensayos de HFRR a un 3 % y un 6 % de niveles de negro de carbono en los aceites lubricantes. Se usó negro de carbono para imitar el hollín de escape del motor. Los resultados se muestran en la figura 2. Las composiciones lubricantes tienen valores mayores de porcentaje de resistencia en los ensayos de HFRR que los lubricantes modificados con HiTEC® 5777 a ambos niveles de hollín, lo que indica que las composiciones lubricantes formaron películas límite relativamente más gruesas y, con ello, superiores.
- 15

REIVINDICACIONES

1. El uso de un aditivo de dispersión de hollín en una composición lubricante de un producto de reacción de aditivo que se puede obtener por medio de un método que comprende hacer reaccionar un agente de acilación con un copolímero de olefina que tiene un peso molecular promedio expresado en número mayor de 1.000, opcionalmente en presencia de un iniciador de radicales libres, y estando dicho método esencialmente libre de disolvente de hidrocarburos en un extrusor para proporcionar un intermedio copolimérico que comprende un copolímero de olefina acilado que tiene un grado de injertado (DOG) del agente acilante sobre el copolímero de olefina de al menos un 0,5 % en peso, y hacer reaccionar el intermedio copolimérico con una amina para proporcionar un producto de reacción de aditivo copolimérico de olefina injertada.

2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 en un motor de combustión interna.

3. Uso de acuerdo con la reivindicación 2, donde el motor es un motor diésel de altas prestaciones equipado con recirculación de gases de escape (EGR).

4. Uso de acuerdo con la reivindicación 3, donde el motor es un motor de EGR refrigerado.

5. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el intermedio copolimérico se reduce en cuanto a peso molecular antes de la reacción con la amina.

6. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el método además comprende la separación de vacío de componentes que no han reaccionado; formación de microgránulos del intermedio copolimérico para formar un intermedio copolimérico sometido a formación de microgránulos; y disolución del intermedio copolimérico sometido a formación de microgránulos en un aceite neutro para formar un intermedio copolimérico disuelto antes de la reacción con la amina para proporcionar un producto de reacción copolimérico de olefina injertado.

7. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la reacción del copolímero de olefina y el agente de acilación tiene lugar en presencia de menos de un 0,1 % en peso del disolvente de hidrocarburo.

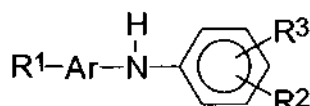
8. Uso de acuerdo con la reivindicación 6 o 7, donde la disolución del intermedio copolimérico sometido a formación de microgránulos en aceite neutro forma una disolución que se rocía con gas inerte suficiente para retirar la humedad, antes de la reacción posterior con la amina.

9. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el método comprende:

(A) hacer reaccionar un copolímero de olefina preparado a partir de etileno y al menos una alfa-monoolefina C₃ a C₂₃ y, opcionalmente, un polieno seleccionado entre dienos no conjugados y trienos que comprenden de aproximadamente un 15 a un 80 por ciento en moles de etileno, de aproximadamente un 20 a un 85 por ciento en moles de dicha alfa-olefina C₃ a C₂₃ y de un 0 a un 15 por ciento en moles de dicho polieno, presentando dicho copolímero un peso molecular promedio expresado en número que varía de 1.000 a 500.000, con un agente de acilación de ácido carboxílico olefínico, comprendiendo dicho proceso calentar dicho copolímero hasta una condición fundida a una temperatura dentro del intervalo de 60 °C a 240 °C, injertar en un extrusor o un dispositivo de mezcla, dicho agente de acilación carboxílico olefínico sobre dicho copolímero, opcionalmente reducir posteriormente el peso molecular de dicho copolímero, produciendo así un copolímero de olefina, acilada injertado y que tiene al menos 1,0 molécula de dicho agente de acilación de ácido carboxílico sobre cada molécula de dicho copolímero de olefina, y

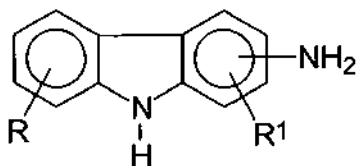
(B) hace reaccionar dicho copolímero de olefina acilada injertado en (A) con un compuesto de amina seleccionado entre el grupo que consiste en:

(a) una N-arilfenilendiamina representada por medio de la fórmula:



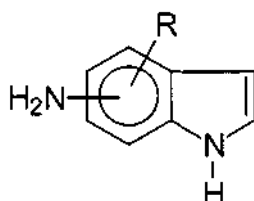
en la que Ar es aromático y R¹ es -H, -NH₂, -(NH-Aril)_n-H, -(NH-Alquil)_n-H, -NH-arilalquilo, un radical de cadena lineal o ramificada que tienen de 4 a 24 átomos de carbono que puede ser alquilo, alquenilo, alcoxilo, aralquilo, alcarilo, hidroxialquilo o aminoalquilo, R² es -NH₂, -(NH(CH₂)_n)_m-NH₂, -(CH₂)_n-NH₂, -aril-NH₂, en el que n y m tienen cada uno de ellos un valor de 1 a 10 y R³ es hidrógeno, alquilo, alquenilo, alcoxilo, aralquilo, alcarilo que tiene de 4 a 24 átomos de carbono,

(b) un aminocarbazol representado por medio de la fórmula:



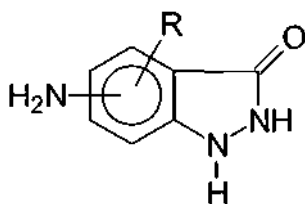
en la que R y R¹ representen hidrógeno o un alquilo, alquenilo o radical alcoxilo que tiene de 1 a 14 átomos de carbono,

5 (c) un aminoindol representado por la fórmula:



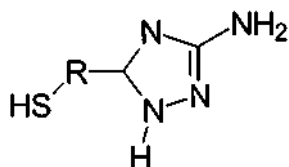
en la que R representa hidrógeno o un radical alquilo que tiene de 1 a 14 átomos de carbono,

10 (d) una amino-indazolinona representada por la fórmula:



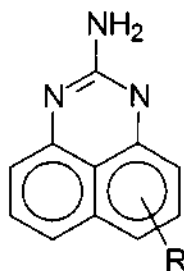
en la que R es hidrógeno o un radical alquilo que tiene de 1 a 14 átomos de carbono,

15 (e) un aminomercaptotriazol representado por la fórmula:



en la que R puede estar ausente o puede ser un hidrocarburo lineal o ramificado C₁ - C₁₀ seleccionado entre el grupo que consiste en alquilo, arilo, alcarilo o arilalquilo,

20 (f) una aminopiridina representada por la fórmula:



25 en la que R representa hidrógeno o un radical alquilo o alcoxilo que tiene de 1 a 14 átomos de carbono.

10. Uso de acuerdo con la reivindicación 9, donde el copolímero de olefina comprende un copolímero de etileno y una o más alfa olefina C₃-C₁₀.

- 5 11. Un motor lubricado que comprende un sistema de recirculación de gases de escape, de manera que los gases de escape que comprenden hollín generados en la combustión del motor de combustible entran en contacto con el aceite lubricante usado en dicho motor, donde dicho aceite lubricante comprende: un aceite de base, y al menos un mejorador de índice de viscosidad de dispersante que comprende el producto de reacción de aditivo definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 5 a 10 en una cantidad suficiente para reducir la cantidad de espesado del aceite lubricante en comparación con el uso del aceite lubricante sin el producto de reacción de aditivo.

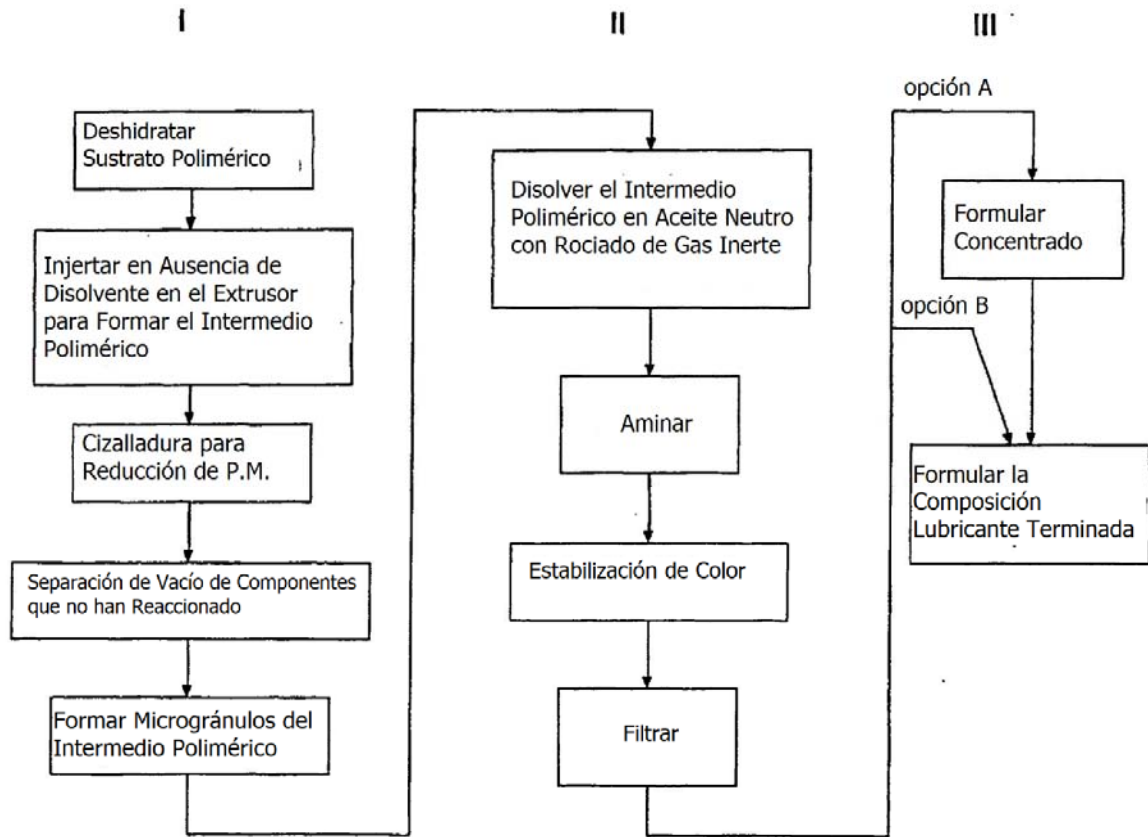


FIGURA 1

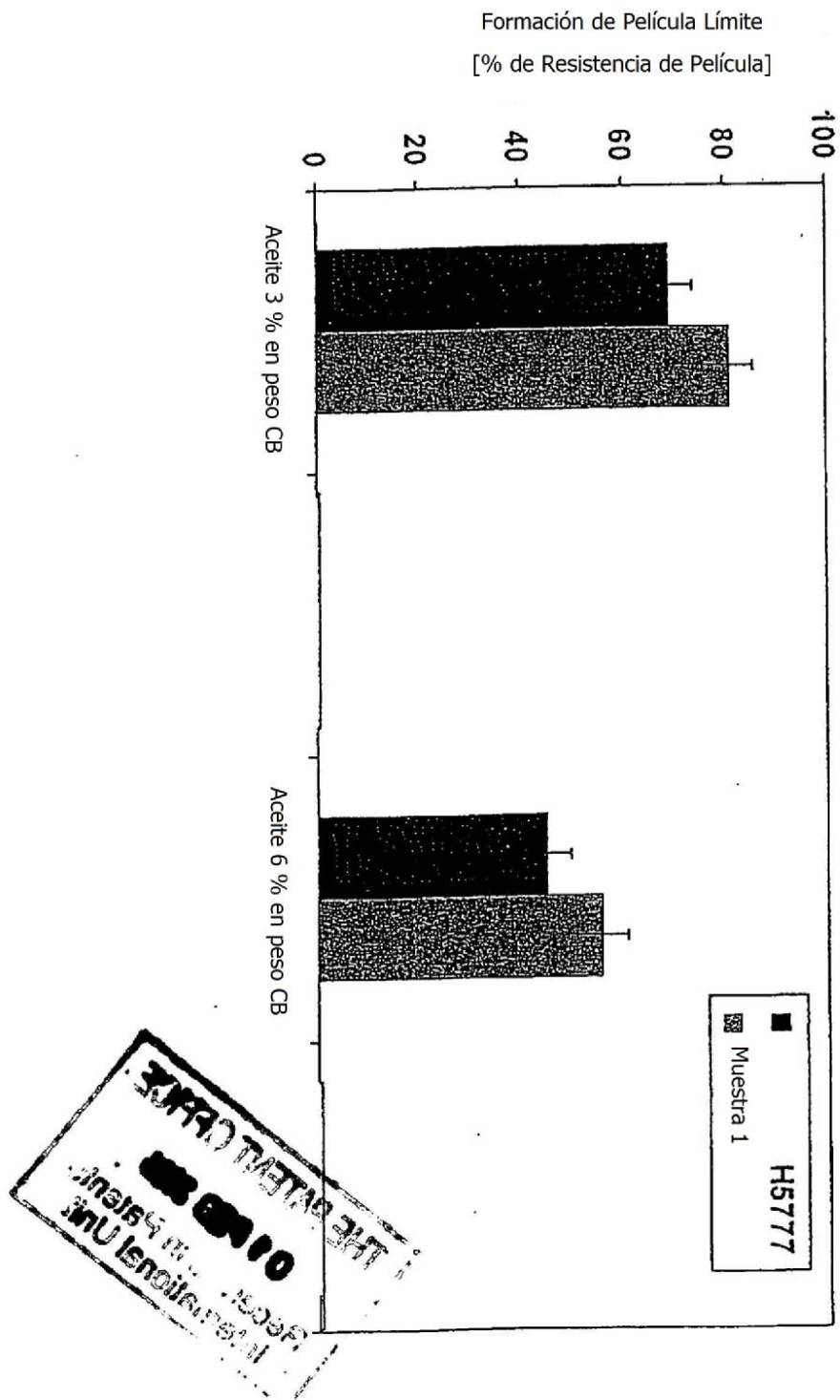


FIGURA 2