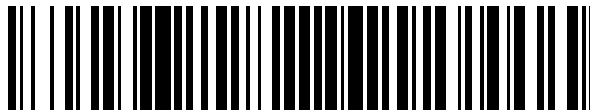


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 744 236**

51 Int. Cl.:

**C10M 145/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.05.2012 PCT/EP2012/058590**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.11.2012 WO12156256**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2012 E 12722320 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2019 EP 2710103**

54 Título: **Polímeros mejoradores de la fricción para superficies recubiertas con DLC**

30 Prioridad:

**17.05.2011 DE 102011075969**

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

**24.02.2020**

73 Titular/es:

**EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)  
Rellinghauser Straße 1-11  
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**EISENBERG, BORIS y  
STÖHR, TORSTEN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 744 236 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

Polímeros mejoradores de la fricción para superficies recubiertas con DLC

5 La presente invención se refiere a un elemento estructural que comprende al menos dos componentes móviles uno con respecto al otro, entre cuyas superficies se encuentra una película formada por una composición de aceite lubricante.

10 La eficacia de las cajas de cambios, las bombas hidráulicas o los motores modernos depende además de la calidad de las piezas de máquina, también en gran medida de las propiedades de fricción del lubricante utilizado. Para el desarrollo de dichos lubricantes, es de una importancia particular tener conocimiento del efecto de los componentes del lubricante utilizado con respecto a la formación de película y la fricción, pudiendo conducir la elección de los aditivos adecuados, por ejemplo, a una reducción del consumo promedio de combustible de un vehículo en algunos puntos porcentuales. Como constituyentes particularmente eficaces de un lubricante se pueden mencionar, a este respecto, aceites de base con una viscosidad particularmente reducida y, por lo tanto, una fricción inherente reducida, así como reductores de la fricción orgánicos (*Friction Modifiers* (modificadores de la fricción)). Un ejemplo de esta tendencia es la última generación de los denominados aceites de motor de baja fricción de las clases SAE 5W-20, SAE 5W-30 o SAE 0W-20, que también se pueden encontrar, de forma análoga, en aceites para cajas de cambios manuales y automáticas.

20 Mediante un desarrollo paralelo al de los lubricantes que ahorran combustible, el uso de aditivos que reducen la fricción se ha vuelto aún más importante: las carcasas de cajas de cambios y de bombas actuales tienen unas dimensiones significativamente más reducidas, se enfrían peor y tanto los engranajes como los cojinetes deben portar cargas más altas.

25 Recientemente se han descrito como aditivos para mejorar el coeficiente de fricción copolímeros basados en (met)acrilatos que presentan una estructura de tipo bloque. Así, las publicaciones WO 2004/087850 A1, WO 2006/105926 A1 y WO 2009/019065 A2 describen en particular polímeros con al menos un segmento polar y al menos un segmento no polar, lo que se traduce en un aumento en las propiedades del aceite lubricante. Sin embargo, una desventaja de estos polímeros es el coste relativamente alto que debe cubrirse para producir estos aditivos.

35 Además, se conocen polímeros que conducen a la formación de una dispersión de partículas de hollín en el aceite lubricante, que pueden contener, entre otras, unidades monoméricas derivadas de derivados de amina del ácido maleico. Los polímeros de este tipo se exponen, entre otros, en los documentos WO 2007/070845 A2, US 2004/0254080 A1 y US 5.942.471, que, sin embargo, no se refieren a una posible mejora de las propiedades de fricción de estos polímeros.

40 El documento US 5.942.471 describe mejoradores del IV OCP que se injertan con anhídrido maleico (MSA) y a continuación se hacen reaccionar con aminas, entre otras N-fenil-1,4-fenilendiamina (DPA). También se describe un comportamiento de desgaste mejorado de los aceites que contienen hollín debido a una dispersión de hollín mejorada.

45 Además del uso de los denominados modificadores de la fricción para reducir el coeficiente de fricción de los lubricantes utilizados, también desempeña un papel muy importante, por supuesto, la superficie de los elementos estructurales. A este respecto, las superficies recubiertas con DLC (*Diamond Like Carbon* (carbono de tipo diamante)) cobran una creciente importancia técnica, como puede extraerse de las publicaciones científicas de M. Kalin (J. Mech. Eng., 2008, 54(3): 189-206; Meccanica, 2008, 43: 623-637) o A. Morina (J. Tribology, 2010, 132, 032101-1 a 032101-13; Surface & Coatings Tech., 2010, 204, 4001-4011).

50 En la industria automotriz, los elementos estructurales de acero recubiertos con DLC, tales como, por ejemplo, árboles de levas u otros elementos estructurales del tren de válvulas tales como, por ejemplo, balancines de rodillos, se están investigando como una alternativa a los elementos estructurales de acero puro que se utilizan habitualmente.

55 Aunque el uso de materiales reductores del desgaste recubiertos con DLC representa una medida técnica eficaz, los productos de uso habitual que muestran efectos extremadamente buenos sobre el acero apenas son eficaces sobre superficies recubiertas con DLC.

60 El uso de estos recubrimientos de DLC de reciente investigación en elementos estructurales de gran desgaste permite el uso de lubricantes que contienen menos elementos estructurales de protección contra el desgaste, los denominados componentes AW (*antiwear* antidesgaste).

65 Los componentes AW suelen ser compuestos orgánicos basados en azufre, fósforo y cinc (dialquilditiofosfatos de cinc).

5 De hecho se sabe por el estado de la técnica que el uso del componente AW dialquilditiofosfato de cinc (ZDDP), mediante la formación de un recubrimiento de sulfuro de cinc (ZnS), conduce a una mejor protección contra el desgaste. Sin embargo, si se utilizan determinados reductores de la fricción de uso habitual basados en compuestos de molibdeno, tales como, por ejemplo, "Molydimer" (MD) o "Molytrimer" (MT), pueden generarse depósitos no deseados en los elementos estructurales del motor, tales como, por ejemplo, turbocompresores.

10 Otra desventaja de los reductores de la fricción convencionales basados en compuestos de molibdeno es el periodo de tiempo relativamente corto durante el cual estos compuestos son eficaces. Habitualmente, los aditivos forman un recubrimiento sobre las superficies de los elementos estructurales del motor que entran en contacto con el lubricante. Sin embargo, este recubrimiento se degrada con el tiempo, perdiéndose después de una distancia recorrida de 10.000 km una parte considerable del efecto reductor de la fricción, por lo que es necesario un cambio de aceite para mantener el efecto reductor de la fricción.

15 Las interacciones entre los distintos aditivos utilizados, así como con el aceite lubricante en sí mismo, generan inconvenientes con respecto a la función y la durabilidad de los sistemas convencionales de postratamiento de gases de escape (catalizadores, filtro de partículas de hollín). Por lo tanto, sería deseable reducir su contenido tanto como sea posible en los aceites lubricantes modernos.

20 Los elementos estructurales y las composiciones de aceite lubricante que se han expuesto anteriormente conducen ya a un perfil de propiedades utilizable. No obstante, existe una necesidad continua de mejorar este perfil de propiedades.

25 En vista del estado de la técnica, un objetivo de la presente invención es proporcionar un elemento estructural que supere el estado de la técnica.

En particular, el elemento estructural según la invención deberá posibilitar proporcionar las ventajas de una superficie de DLC reductora de la fricción en comparación con las superficies de acero convencionales en combinación con las propiedades reductoras de la fricción de una composición de agente lubricante.

30 Además, un objetivo de la presente invención era proporcionar un aditivo reductor de la fricción para superficies de acero recubiertas con DLC que proporcione una diversidad de propiedades deseables en la composición de aceite lubricante. Como resultado, se puede minimizar la proporción de diferentes aditivos.

35 Aunque las piezas metálicas recubiertas con DLC presentan un coeficiente de fricción más reducido que las piezas no recubiertas, son deseables otras medidas para reducir las pérdidas por fricción y la reducción del consumo de combustible asociada a las mismas.

40 Otro objetivo de la invención consistía en proporcionar elementos estructurales, composiciones de aceite lubricante y aditivos reductores de la fricción que puedan producirse de forma fácil y económica, debiendo utilizarse, en particular, componentes disponibles comercialmente. A este respecto, la producción deberá ser posible a escala industrial sin que sean necesarios para ello instalaciones nuevas o estructuralmente complejas.

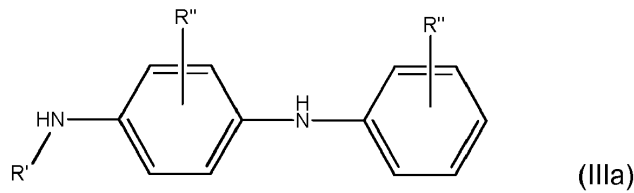
45 Además, el aditivo deberá producir una mejora en el consumo de combustible, sin afectar al efecto sobre el medio ambiente de la composición de aceite lubricante.

Los aditivos utilizados deberán mejorar la durabilidad del aceite lubricante utilizado hasta el punto de que los intervalos entre cambios de aceite necesarios puedan prolongarse sin que se produzca como consecuencia una reducción en la calidad del aceite lubricante.

50 Estos y otros objetivos que no se mencionan explícitamente, pero que pueden deducirse o extraerse fácilmente de los contextos expuestos a continuación en el presente documento, se logran por medio de un elemento estructural con todas las características de la reivindicación 1. Las modificaciones ventajosas del elemento estructural según la invención se realizan en las reivindicaciones dependientes 2 a 12 bajo protección.

55 Un objeto de la presente invención es, por lo tanto, un elemento estructural que comprende al menos dos componentes móviles uno con respecto al otro, entre cuyas superficies está presente una película formada por una composición de aceite lubricante, caracterizado por que la superficie de al menos uno de los componentes móviles está formada al menos parcialmente por una capa de carbono tipo diamante (capa de DLC) y la composición de aceite lubricante comprende al menos un poli((met)acrilato de alquilo) que comprende del 0,1 al 10% en peso de unidades de repetición derivadas de derivados de amina de al menos un monómero polar etilénicamente insaturado, en el que el monómero polar etilénicamente insaturado del que se deriva el derivado de amina representa ácido maleico o un derivado de ácido maleico y el derivado de amina se deriva de la fórmula general (IIIa)

60



en la que R' representa hidrógeno y los restos R'' pueden seleccionarse independientemente entre sí del grupo constituido por H y un resto alquilo con 1 a 9 átomos de carbono.

- 5 Por medio del elemento estructural según la invención, entre otros, se pueden lograr las ventajas siguientes:
- 10 Por medio de la presente invención se logra de forma no previsible proporcionar un elemento estructural y una composición de aceite lubricante con un perfil mejorado de propiedades, pudiendo mejorarse, en particular, mediante la combinación de propiedades favorables de un recubrimiento de DLC de los elementos estructurales con las composiciones de aceite lubricante que se utilizan según la invención, la longevidad de los motores, el consumo de combustible y otras propiedades deseables. En particular, se puede lograr un coeficiente de fricción muy bajo y una resistencia a la abrasión sorprendentemente elevada.
- 15 Debido a la naturaleza del diamante y el grafito, existen muchas propiedades favorables de los recubrimientos de DLC, de las que la resistencia al desgaste abrasivo es la más importante.
- 20 Los polímeros dispersantes que comprenden unidades de repetición derivadas de derivados de amina de al menos un monómero polar etilénicamente insaturado son conocidos de por sí. Su efecto reductor de la fricción en las superficies de DLC, no obstante, aún no se ha descrito.
- 25 Además, la presente invención proporciona elementos estructurales y composiciones de aceite lubricante que pueden producirse de forma fácil y económica, pudiendo utilizarse, en particular, componentes disponibles comercialmente. A este respecto, la producción puede realizarse a escala industrial, sin la necesidad de instalaciones nuevas o estructuralmente complejas.
- 30 Además, los polímeros reductores de la fricción según la presente invención pueden proporcionar una pluralidad de propiedades deseables en la composición de aceite lubricante. Como resultado, se puede minimizar la proporción de aditivos diferentes. Por ejemplo, los polímeros preferidos proporcionan una mejora en las propiedades reológicas, en particular del índice de viscosidad.
- 35 Además, el elemento estructural y la composición del aceite lubricante pueden conducir a una mejora en el consumo de combustible, sin efectos adversos sobre la sostenibilidad medioambiental.
- 40 Con los aditivos utilizados se logra una mayor durabilidad del aceite lubricante utilizado, de tal forma que los intervalos entre cambios de aceite necesarios pueden prolongarse sin que aparezcan estas desventajas intolerables.
- 45 A este respecto, el elemento estructural según la invención puede representar un motor y/o un elemento estructural mecánico de un motor.
- Además, el elemento estructural según la invención puede caracterizarse porque al menos uno de los componentes móviles uno con respecto al otro es un árbol de levas, una válvula, una caja de cambios o una bomba de un motor.
- 50 La superficie de al menos uno de los componentes móviles del elemento estructural según la invención está formada al menos parcialmente por una capa de carbono de tipo diamante (capa de DLC).
- Las capas de DLC pueden ser capas de carbono con estructura amorfa o tetragonal, que esencialmente poseen propiedades de grafito y de diamante. Comprenden enlaces  $sp^2$  y  $sp^3$ , siendo los enlaces  $sp^2$  característicos de la estructura del grafito y los enlaces  $sp^3$  característicos de la estructura del diamante.
- 55 Como consecuencia, dado que las capas de DLC disponen, por consiguiente, de ambos tipos de enlaces, también se habla de capas de carbono de tipo diamante densamente amorfas o capas de carbono de tipo diamante densamente tetragonales, sin que se produzca con ello ninguna limitación.
- Estas capas de DLC se caracterizan por una alta resistencia eléctrica, una extrema dureza y transparencia óptica. La síntesis puede llevarse a cabo mediante deposición física de vapor (*physical vapor deposition*, PVD) o mediante deposición química de vapor potenciada por plasma (*plasma enhanced chemical vapor deposition*, PECVD). El material se deposita, a este respecto, como una capa de carbono amorfo.
- 60 Las propiedades de las capas de DLC así producidas, tales como, por ejemplo, espesor de capa, resistividad,

contenido de hidrógeno, etc., mediante la variación de los diversos parámetros del proceso, tales como, por ejemplo, la duración del tratamiento, pueden adaptarse al perfil de requisitos dentro de amplios límites.

Por ejemplo, pueden utilizarse los procedimientos siguientes para analizar las diversas propiedades de las capas de DLC producidas, sin que se produzca con ello una limitación en la elección de procedimientos. El espesor de la capa se puede determinar mediante un dispositivo de corte de teclas, la dureza mediante un nanoindentador, la rugosidad o la estructura de la superficie mediante microscopio de fuerza atómica (AFM), la determinación de la concentración de hidrógeno en las capas de DLC mediante análisis de reacción nuclear, así como la densidad mediante reflectometría de rayos X (XRR).

Como componente adicional, también se puede introducir hidrógeno, que forma compuestos con el carbono, durante el proceso de recubrimiento. Las capas de DLC pueden comprender preferentemente hidrógeno en el intervalo del 5 al 75, preferentemente del 10 al 65 en porcentaje atómico (% en átomos) con respecto a la capa total.

Además, las capas de DLC pueden estar dopadas o sin dopar, comprendiendo las capas de DLC en caso de un dopado átomos de al menos un metal y/o no metal. Ejemplos no exhaustivos de dopado por medio de átomos metálicos incluyen titanio, wolframio y molibdeno o para el dopado por medio de átomos no metálicos, silicio, nitrógeno y flúor.

En una forma de realización preferida, el elemento estructural según la invención puede diseñarse de forma que la capa de DLC comprenda carbono que está presente en una estructura de grafito (hibridación  $sp^2$ ), encontrándose la proporción del carbono que está presente en una estructura de grafito, con respecto al carbono total, preferentemente en el intervalo del 20 al 80% en moles, de forma particularmente preferida en el intervalo del 30 al 70% en moles, medido según análisis estructural de rayos X (por ejemplo, norma DIN 50433 parte 1-4).

Además, puede estar previsto en una forma de realización adicional de la invención que el elemento estructural según la invención esté diseñado de forma que la capa de DLC comprenda carbono que está presente en una estructura de diamante (hibridación  $sp^3$ ), encontrándose la proporción del carbono que está presente en una estructura de diamante, con respecto al carbono total, preferentemente en el intervalo del 20 al 80% en moles, de forma particularmente preferida en el intervalo del 30 al 70% en moles, medido según análisis estructural de rayos X (por ejemplo, norma DIN 50433 parte 1-4).

También puede estar previsto que el espesor de la capa de DLC utilizada se encuentre en el intervalo de 1 a 20  $\mu m$ , preferentemente en el intervalo de 1,5 a 15  $\mu m$ , y de forma particularmente preferida en el intervalo de 2 a 10  $\mu m$ .

La densidad de la capa de DLC puede encontrarse preferentemente en el intervalo de 0,90  $g/cm^3$  a 2,20  $g/cm^3$ , de forma más preferida en el intervalo de 0,92 a 2,15  $g/cm^3$ , medida según *J. Robertson et al., Diamond-like amorphous carbon, Materials Science and Engineering, R37 (2002) 129*. Según una forma de realización preferida, la dureza de la capa de DLC se encuentra preferentemente en el intervalo de 10 GPa a 30 GPa, medida según la norma DIN EN ISO 14577.

Se puede encontrar más información sobre las capas preferidas de carbono de tipo diamante (capas de DLC) en particular en una tesina con el título "Untersuchungen zur Hochrateabscheidung harter DLC-Schichten" por Graupner del año 2004 y en A. Grill *et al.*, Diamond-like carbon: state of the art, Diamond and Related Materials (1998), incorporándose ambos documento por referencia a la presente solicitud a efectos de divulgación.

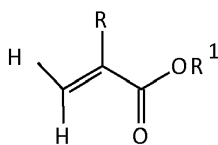
Además, puede estar previsto que los componentes móviles estén contruidos con una superficie que esté formada al menos parcialmente por una capa de DLC, al menos parcialmente esencialmente por un metal, preferentemente acero. Según un aspecto particular, el componente móvil con una superficie que está formada al menos parcialmente por una capa de carbono de tipo diamante está constituido en al menos el 80% en peso, preferentemente al menos el 90% en peso, por un metal o una aleación metálica, preferentemente un acero.

El polímero de la invención se basa en (met)acrilatos. Los poli((met)acrilatos de alquilo) son polímeros que pueden obtenerse mediante la polimerización de (met)acrilatos de alquilo. El término (met)acrilatos incluye metacrilatos y acrilatos, así como mezclas de ambos. Estos monómeros son bien conocidos.

Los poli((met)acrilatos de alquilo) comprenden preferentemente al menos el 40% en peso, de forma más preferida al menos el 60% en peso, de forma particularmente preferida al menos el 80% en peso y de forma muy particularmente preferida al menos el 90% en peso de unidades de repetición que están derivadas de (met)acrilatos, preferentemente de (met)acrilatos de alquilo.

Los poli((met)acrilatos de alquilo) preferidos comprenden

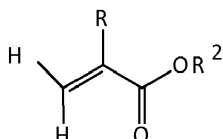
- a) del 0 al 40% en peso, en particular del 1 al 25% en peso y de forma particularmente preferida del 2 al 15% en peso de unidades de repetición que están derivadas de (met)acrilatos de la fórmula (I)



(I),

en la que R representa hidrógeno o metilo y R<sup>1</sup> significa un resto alquilo con 1 a 5 átomos de carbono,

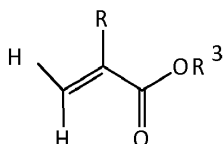
- 5 b) del 20 al 99,9% en peso, preferentemente del 50 al 99,9% en peso, en particular al menos el 70% en peso y de forma particularmente preferida al menos el 80% en peso de unidades de repetición que están derivadas de (met)acrilatos de la fórmula (II)



(II),

10 en la que R representa hidrógeno o metilo y R<sup>2</sup> significa un resto alquilo con 6 a 22 átomos de carbono,

- 15 c) del 0 al 20% en peso, preferentemente del 0,1 al 15% en peso, preferentemente del 0,5 al 20% en peso y de forma particularmente preferida del 1 al 10% en peso de unidades de repetición que están derivadas de (met)acrilatos de la fórmula (III)



(III),

20 en la que R representa hidrógeno o metilo y R<sup>3</sup> significa un resto alquilo con 23 a 4000, preferentemente 23 a 400 átomos de carbono, y

- 25 d) del 0,1 al 10% en peso, preferentemente del 1 al 8% en peso, y de forma particularmente preferida del 2 al 5% en peso de unidades de repetición que están derivadas de derivados de amina de un monómero polar etilénicamente insaturado.

Los poli((met)acrilatos de alquilo) se pueden obtener preferentemente mediante polimerización por radicales. Por consiguiente, la proporción en peso de las unidades de repetición respectivas que presentan estos polímeros es resultado de las proporciones en peso de los monómeros correspondientes utilizados para preparar los polímeros.

- 30 Ejemplos de (met)acrilatos de la fórmula (I) son, entre otros, (met)acrilatos lineales y ramificados que se derivan de alcoholes saturados, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de iso-propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de terc-butilo y (met)acrilato de pentilo; y (met)acrilatos de cicloalquilo tales como (met)acrilato de ciclopentilo.

- 35 Los (met)acrilatos de la fórmula (II) incluyen, en particular, (met)acrilatos lineales y ramificados derivados de alcoholes saturados, tales como (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de heptilo, (met)acrilato de 2-terc-butilheptilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de 3-iso-propilheptilo, (met)acrilato de nonilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de undecilo, (met)acrilato de 5-metilundecilo, (met)acrilato de dodecilo, (met)acrilato de 2-metildodecilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de 5-metiltridecilo, (met)acrilato de tetradecilo, (met)acrilato de pentadecilo, (met)acrilato de hexadecilo, (met)acrilato de 2-metilhexadecilo, (met)acrilato de 2-metilpentadecilo, (met)acrilato de 2-etiltetradecilo, (met)acrilato de 2-propiltridecilo, (met)acrilato de 2-butildodecilo, (met)acrilato de 2-metilhexadecilo, (met)acrilato de 2-pentildodecilo, (met)acrilato de 2-hexildecilo, (met)acrilato de 2-hexilundecilo, (met)acrilato de n-heptadecilo, (met)acrilato de 5-iso-propilheptadecilo, (met)acrilato de 4-terc-butiloctadecilo, (met)acrilato de 5-etiloctadecilo, (met)acrilato de 3-isopropooctadecilo, (met)acrilato de octadecilo, (met)acrilato de nonadecilo, (met)acrilato de eicosilo, (met)acrilato de docosilo;

(met)acrilatos derivados de alcoholes insaturados, tales como, por ejemplo, (met)acrilato de oleilo;

- 50 (met)acrilatos de cicloalquilo, tales como (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de 3-vinilciclohexilo, (met)acrilato de bornilo, (met)acrilato de 2,4,5-tri-terc-butil-3-vinilciclohexilo, (met)acrilato de 2,3,4,5-tetra-t-butilciclohexilo;

Ejemplos de monómeros de la fórmula (III) son, entre otros, (met)acrilatos lineales y ramificados derivados de alcoholes saturados, tales como (met)acrilato de cetileicosilo, (met)acrilato de estearileicosilo y/o (met)acrilato de

eicosiltetracontilo; (met)acrilatos de cicloalquilo, tales como (met)acrilato de 2,3,4,5-tetra-terc-hexilciclohexilo.

Según una forma de realización particular de la presente invención, los monómeros de la fórmula (III) incluyen los denominados macromonómeros basados en poliolefinas con grupos (met)acrilato, que se describen, entre otros, en el documento DE 10 2007 032 120 A1, presentado el 09/07/2007 en la Oficina Alemana de Patentes con el número de solicitud DE 102007032120.3; y el documento DE 10 2007 046 223 A1, presentado el 26/09/2007 en la Oficina Alemana de Patentes con el número de solicitud DE 102007046223.0.

Los (met)acrilatos de alquilo con un resto alcohol de cadena larga, en particular los componentes (II) y (III), se pueden obtener, por ejemplo, haciendo reaccionar (met)acrilatos y/o los ácidos correspondientes con alcoholes grasos de cadena larga, produciéndose en general una mezcla de ésteres, tal como, por ejemplo, (met)acrilatos con diferentes restos alcohol de cadena larga. Estos alcoholes grasos incluyen Oxo Alcohol® 7911, Oxo Alcohol® 7900, Oxo Alcohol® 1100; Alfol® 610, Alfol® 810, Lial® 125 y Nafol® (Sasol); Alcohol C13-C15 (BASF); Epal® 610 y Epal® 810 (Afton); Linevol® 79, Linevol® 911 y Neodol® 25 (Shell); Dehydad®, Hydrenol® y Lorol® (Cognis); Acropol® 35 y Exxal® 10 (Exxon Chemicals); Kalcol® 2465 (Kao Chemicals).

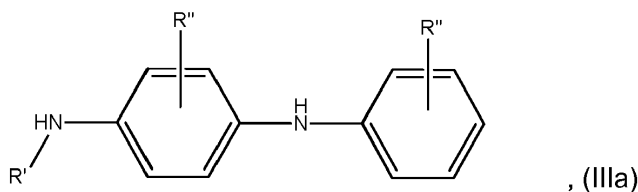
Un poli((met)acrilato de alquilo) que se utiliza según la invención comprende unidades de repetición derivadas de derivados de amina de un monómero polar etilénicamente insaturado. La expresión "monómero polar etilénicamente insaturado" aclara que el monómero puede polimerizarse por radicales. Además, el término polar expresa que incluso después de la reacción con una amina, por ejemplo una amina de orden superior (de primaria a secundaria o de secundaria a terciaria), una amida o una imida en el entorno del sitio de reacción el monómero es particularmente polar. Entre los grupos que pertenecen a los mismos se incluyen en particular grupos imida producidos o grupos de ácido carboxílico que se forman, por ejemplo, en la reacción de anhídridos de ácido con aminas, o grupos hidroxilo que se obtienen en la reacción de epóxidos. Los grupos de ácido carboxílico pueden estar presentes en forma de ácido libre o en forma de sal.

Por consiguiente, en el entorno del grupo amida del derivado de amina (en caso de reacción con un anhídrido) o el grupo amina del derivado de amina (en caso de reacción con un epóxido) se encuentran otros grupos polares, tales como grupos carbonilo, grupos ácidos o grupos hidroxilo. Por consiguiente, el grupo amida del derivado de amina representa en consecuencia preferentemente un grupo imida. La expresión "entorno del sitio de reacción" indica que los grupos polares que se generan a través de como máximo 6, preferentemente a través de como máximo 5, enlaces covalentes están alejados de los grupos amina o amida obtenidos, con respecto a la distancia entre el átomo de oxígeno y el átomo de nitrógeno.

Según la presente invención, el monómero polar etilénicamente insaturado del que se deriva el derivado de amina es ácido maleico o un derivado de ácido maleico tal como monoéster de ácido maleico, diéster de ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido metilmaleico, siendo particularmente preferido el anhídrido de ácido maleico.

El resto del derivado de amina de un monómero polar etilénicamente insaturado formado a partir de la amina se deriva de una amina primaria.

Las aminas son compuestos de la fórmula general (IIIa) siguiente



en la que R' y R'' pueden seleccionarse independientemente del grupo constituido por H o un resto alquilo con 1 a 9 átomos de carbono.

Las aminas particularmente preferidas a partir de las cuales pueden derivarse los derivados de monómeros polares etilénicamente insaturados mencionados anteriormente incluyen en particular N-fenil-1,4-fenilendiamina (DPA).

Según un aspecto particular de la presente invención, las unidades de repetición derivadas de derivados de amina de un monómero polar etilénicamente insaturado se producen en el poli((met)acrilato de alquilo) que se utiliza según la invención, produciendo en primer lugar un polímero con unidades de repetición reactivas polares que se derivan preferentemente de anhídrido de ácido maleico o (met)acrilato de glicidilo. A continuación, estos grupos reactivos se hacen reaccionar con las aminas expuestas anteriormente para dar los polímeros que se utilizan según la presente invención.

Además, para la preparación de los poli((met)acrilatos de alquilo) que se utilizan según la invención, la mezcla de

monómeros puede comprender monómeros que pueden copolimerizarse con los monómeros expuestos anteriormente. Estos incluyen, entre otros, (met)acrilatos de arilo, tales como metacrilato de bencilo o metacrilato de fenilo, pudiendo estar los restos arilo en cada caso sin sustituir o sustituidos hasta cuatro veces; monómeros de estireno, tales como, por ejemplo, estireno, estirenos sustituidos con un sustituyente alquilo en la cadena lateral, tales como, por ejemplo,  $\alpha$ -metilestireno y  $\alpha$ -etilestireno, estirenos sustituidos con un sustituyente alquilo en el anillo tal como viniltolueno y p-metilestireno, estirenos halogenados, tales como, por ejemplo, monocloroestirenos, dicloroestirenos, tribromoestirenos y tetrabromoestirenos;

ácido itacónico y derivados del ácido itacónico tales como, por ejemplo, monoéster de ácido itacónico, diéster de ácido itacónico y anhídrido de ácido itacónico;

ácido fumárico y derivados del ácido fumárico tales como monoéster de ácido fumárico, diéster de ácido fumárico y anhídrido de ácido fumárico;

vinil- e isoprenil-éteres, por ejemplo alquil-vinil-éteres, en particular metil-vinil-éter, etil-vinil-éter y dodecil-vinil-éter; ésteres de vinilo, por ejemplo acetato de vinilo;

1-alquenos, en particular 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno y 1-pentadeceno.

Según una forma de realización particular, particularmente se pueden utilizar monómeros dispersantes.

Los monómeros dispersantes se han utilizado durante mucho tiempo para la funcionalización de aditivos poliméricos en aceites lubricantes y, por lo tanto, son conocidos por los expertos (véase R. M. Mortier, S.T. Orszulik (eds.): "Chemistry and Technology of Lubricants", Blackie Academic & Professional, Londres, 2ª ed. 1997). Apropiadamente, pueden utilizarse como monómeros dispersantes, en particular, compuestos de vinilo heterocíclicos y/o compuestos de éster o amida polares etilénicamente insaturados de fórmula (IV)



en la que R representa hidrógeno o metilo, X representa oxígeno, azufre o un grupo amino de la fórmula -NH- o -NR<sup>a</sup>-, en la que R<sup>a</sup> representa un resto alquilo con 1 a 10, preferentemente 1 a 4, átomos de carbono, R<sup>7</sup> representa un resto que comprende de 2 a 50, en particular de 2 a 30, preferentemente de 2 a 20, átomos de carbono con al menos uno, preferentemente al menos dos heteroátomos.

Ejemplos de monómeros dispersantes de la fórmula (IV) son, entre otros, (met)acrilatos de aminoalquilo, aminoalquil-(met)acrilamidas, (met)acrilatos de hidroxialquilo, (met)acrilatos heterocíclicos y/o (met)acrilatos que contienen carbonilo.

Los (met)acrilatos de hidroxialquilo incluyen, entre otros,

(met)acrilato de 2-hidroxipropilo,

(met)acrilato de 3,4-dihidroxiutilo,

(met)acrilato de 2-hidroxietilo,

(met)acrilato de 3-hidroxipropilo,

(met)acrilato de 2,5-dimetil-1,6-hexanodiol y

(met)acrilato de 1,10-decanodiol.

Los (met)acrilatos que contienen carbonilo comprenden, por ejemplo,

(met)acrilato de 2-carboxietilo,

(met)acrilato de carboximetilo,

N-(metacrililoiloxi)formamida,



(met)acrilato de acetonoilo,

éster mono-2-(met)acrililoioxietílico del ácido succínico,

5 N-(met)acriloilmorfolina,

N-(met)acriloil-2-pirrolidinona,

N-(2-(met)acrililoioxietil)-2-pirrolidinona,

10 N-(3-(met)acrililoioxipropil)-2-pirrolidinona,

N-(2-(met)acrililoioxipentadecil)-2-pirrolidinona,

15 (met)acrilato de 2-acetoacetoxietilo,

N-(3-(met)acrililoioxiheptadecil)-2-pirrolidinona y

N-(2-(met)acrililoioxietil)-etilenurea.

20 Los (met)acrilatos heterocíclicos incluyen, entre otros

(met)acrilato de 2-(1-imidazolil)etilo,

25 (met)acrilato de oxazolidiniletilo,

(met)acrilato de 2-(4-morfolinil)etilo,

1-(2-metacrililoioxietil)-2-pirrolidona,

30 N-metacriloilmorfolina,

N-metacriloil-2-pirrolidinona,

35 N-(2-metacrililoioxietil)-2-pirrolidinona,

N-(3-metacrilioxipropil)-2-pirrolidinona.

Los (met)acrilatos de aminoalquilo incluyen en particular

40 (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo,

(met)acrilato de N,N-dimetilaminopropilo,

45 (met)acrilato de N,N-dietilaminopentilo,

(met)acrilato de N,N-dibutilaminohexadecilo.

50 Además, pueden utilizarse aminoalquil-(met)acrilamidas, tales como N,N-dimetilaminopropil-(met)acrilamida, como monómeros dispersantes.

Además, se pueden utilizar como monómeros dispersantes (met)acrilatos que contienen fósforo, boro y/o silicio, tales como

55 (met)acrilato de 2-(dimetilfosfato)propilo,

(met)acrilato de 2-(etilenfosfito)propilo,

(met)acrilato de dimetilfosfinometilo,

60 (met)acrilato de dimetilfosfonoetilo,

(met)acriloilfosfonato de dietilo,

65 (met)acriloilfosfato de dipropilo,

(met)acrilato de 2-(dibutilfosfono)etilo

(met)acriloletilborato de 2,3-butileno,

5 metildietoxi(met)acriloletoxisilano,

(met)acrilato de dietilfosfatoetilo.

10 Entre los compuestos de vinilo heterocíclicos preferidos se incluyen, entre otros, 2-vinilpiridina, 3-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, 3-etil-4-vinilpiridina, 2,3-dimetil-5-vinilpiridina, vinilpirimidina, vinilpiperidina, 9-vinilcarbazol, 3-vinilcarbazol, 4-vinilcarbazol, 1-vinilimidazol, N-vinilimidazol, 2-metil-1-vinilimidazol, N-vinilpirrolidona, N-vinilpirrolidina, 3-vinilpirrolidina, N-vinilcaprolactama, N-vinilbutirolactama, viniloxolano, vinilfurano, viniltiofeno, viniltiolano, viniltiazoles y viniltiazoles hidrogenados, viniloxazoles y viniloxazoles hidrogenados.

15 Los monómeros dispersantes particularmente preferidos incluyen, en particular, compuestos etilénicamente insaturados que comprenden al menos un átomo de nitrógeno, seleccionándose estos de forma particularmente preferida de los compuestos de vinilo heterocíclicos y/o (met)acrilatos de aminoalquilo, aminoalquil-(met)acrilamidas y/o acrilatos heterocíclicos expuestos anteriormente.

20 Los monómeros etilénicamente insaturados mencionados anteriormente pueden utilizarse individualmente o en forma de mezclas. También es posible variar la composición de monómeros durante la polimerización de la cadena principal para obtener estructuras definidas, tales como, por ejemplo, polímeros de injerto.

25 En particular, los copolímeros de injerto muestran ventajas sorprendentes, comprendiendo la base de injerto unidades de repetición derivadas de olefinas, y el revestimiento de injerto unidades de repetición derivadas de derivados de amina de un monómero polar etilénicamente insaturado.

30 Los copolímeros de injerto también muestran ventajas sorprendentes, comprendiendo la base de injerto unidades de repetición derivadas de (met)acrilatos de 6 a 22 átomos de carbono en el resto alcohol, y el revestimiento de injerto unidades de repetición derivadas de derivados de amina de un monómero polar etilénicamente insaturado.

35 Ventajosamente, la relación en peso de revestimiento de injerto con respecto a la base de injerto se encuentra en el intervalo de 1/2000 a 1/5, de forma más preferida de 1/1000 a 1/10 y de forma particularmente preferida de 1/100 a 1/20.

40 Según una modificación preferida, el revestimiento de injerto puede ser de cadena muy corta, pudiendo determinarse esta propiedad mediante ensayos comparativos en los que la polimerización de injerto se lleva a cabo sin base de injerto. Según una forma de realización particular, el grado de polimerización promedio en número del revestimiento de injerto puede ser de como máximo 10, de forma particularmente preferida de como máximo 5, y de forma particularmente preferida de como máximo 3 unidades de repetición.

45 De particular interés son, entre otros, poli((met)acrilatos de alquilo) que preferentemente tienen un peso molecular promedio en peso  $M_w$  en el intervalo de 5000 a 10.000.000 g/mol, preferentemente de 10.000 a 1.000.000 g/mol, de forma más preferida de 10.000 a 750.000 g/mol y de forma muy particularmente preferida de 20.000 a 500.000 g/mol.

50 El peso molecular promedio en número  $M_n$  puede encontrarse preferentemente en el intervalo de 1000 a 500.000 g/mol, de forma particularmente preferida de 2500 a 500.000 g/mol y de forma muy particularmente preferida de 5000 a 250.000 g/mol.

55 Además, son convenientes poli((met)acrilatos de alquilo) cuyo índice de polidispersidad  $M_w/M_n$  se encuentra en el intervalo de 1,1 a 5,0, de forma más preferida en el intervalo de 1,4 a 4,5, y de la forma más preferida en el intervalo de 1,6 a 3,0. Los pesos moleculares promedio en número y promedio en peso se pueden determinar mediante procedimientos conocidos, por ejemplo, cromatografía de permeación en gel (GPC), preferentemente utilizando un patrón de PMMA. Preferentemente, el peso molecular del polímero puede llevarse a cabo antes de la derivatización del mismo con una amina.

60 La preparación de los poli((met)acrilatos de alquilo) a partir de las composiciones descritas anteriormente es conocida de por sí. Por lo tanto, estos polímeros se pueden obtener en particular mediante polimerización por radicales, así como mediante procedimientos relacionados, tales como ATRP (= polimerización por radicales con transferencia de átomos) o RAFT (= transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible).

65 El procedimiento ATRP es conocido de por sí. Esta realización de la reacción se describe, por ejemplo, por J-S. Wang, *et al.*, J. Am. Chem. Soc., Vol. 117, p. 5614-5615 (1995), por Matyjaszewski, *Macromolecules*, vol. 28, p. 7901-7910 (1995). Además, las solicitudes de patente WO 96/30421, WO 97/47661, WO 97/18247, WO 98/40415 y WO 99/10387 divulgan variantes de la ATRP expuesta anteriormente.

Además, los polímeros según la invención también se pueden obtener, por ejemplo, mediante procedimientos RAFT. Este procedimiento se muestra en detalle, por ejemplo, en los documentos WO 98/01478 y WO 2004/083169.

5 Además, los polímeros según la invención se pueden obtener mediante procesos NMP (polimerización mediada por nitrógeno), que, entre otros, se describen en el documento US 4.581.429.

De forma completa, especialmente con referencias adicionales, estos procedimientos se exponen, entre otros, en K. Matyjaszewski, T.P. Davis, Handbook of Radical Polymerization, Wiley Interscience, Hoboken, 2002.

10 La polimerización por radicales de los compuestos etilénicamente insaturados puede llevarse a cabo de una forma conocida de por sí. La polimerización por radicales habitual se expone, entre otros, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, sexta edición.

15 En el marco de la presente invención, la polimerización se inicia utilizando al menos un iniciador de polimerización para la polimerización por radicales. Estos incluyen, entre otros, los iniciadores azoicos conocidos en la técnica, tales como 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y 1,1-azobisciclohexanocarbonitrilo, peróxidos orgánicos, tales como peróxido de dicumilo, peróxidos de diacilo, tales como peróxido de dilauroilo, peroxidocarbonatos tales como peroxidocarbonato de diisopropilo, perésteres tales como peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, y similares.

20 Para los fines de la presente invención, los iniciadores de polimerización particularmente adecuados comprenden en particular los compuestos siguientes: peróxido de metiletilcetona, peróxido de acetilacetona, peróxido de dilauroilo, per-2-etilhexanoato de terc-butilo, peróxido de cetona, peroxoato de terc-butilo, peróxido de metilisobutilcetona, peróxido de ciclohexanona, peróxido de dibenzoilo, peroxibenzoato de terc-butilo, peroxiisopropilcarbonato de terc-butilo, 2,5-bis-(2-etilhexanoil-peroxi)-2,5-dimetilhexano, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo, peróxido de dicumilo, 1,1-bis-(terc-butilperoxi)-ciclohexano, 1,1-bis-(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, hidroperóxido de cumilo, hidroperóxido de terc-butilo, peroxidocarbonato de bis-(4-terc-butilciclohexilo), 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis-(2,4-dimetilvaleronitrilo), 1,1-azobisciclohexanocarbonitrilo, peroxidocarbonato de diisopropilo, peroxipivalato de terc-amilo, peróxido de di-(2,4-diclorobenzoilo), peroxipivalato de terc-butilo, diclorhidrato de 2,2'-azobis-(2-amidinopropano), peróxido de di-(3,5,5-trimetil-hexanoilo), peróxido de ioctanoilo, peróxido de didecanoilo, 2,2'-azobis-(N,N'-dimetilenisobutiramidina) peróxido de di-(2-metilbenzoilo), 2,2'-azobisisobutirato de dimetilo, 2,2'-azobis-(2-metilbutironitrilo), 2,5-dimetil-2,5-di-(2-etilhexanoilperoxi)-hexano, 4,4'-azobis-(ácido cianopentoico) peróxido de di-(4-metilbenzoilo), peróxido de dibenzoilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-amilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peroxi-isobutirato de terc-butilo y mezclas de los iniciadores de polimerización mencionados anteriormente.

25 Según la invención, los iniciadores de polimerización con una semivida de 1 hora a una temperatura en el intervalo de 25 °C a 200 °C, preferentemente en el intervalo de 50 °C a 150 °C, en particular en el intervalo de 50 °C a 120 °C, son muy particularmente preferidos. Además, los iniciadores de la polimerización peroxidicos, en particular el peroxoato de terc-butilo, son particularmente adecuados para los fines de la presente invención.

30 El procedimiento puede llevarse a cabo en presencia o en ausencia de un agente de transferencia de cadena. Como agentes de transferencia de cadena, también denominados reguladores del peso molecular, es posible utilizar especies típicas descritas para polimerizaciones por radicales, como es conocido por el experto en la técnica.

35 Los reguladores del peso molecular desprovistos de azufre incluyen, por ejemplo, sin que se produzca con ello ningún tipo de limitación,  $\alpha$ -metilestireno (2,4-difenil-4-metil-1-penteno) dimérico, enoléteres de aldehídos alifáticos y/o cicloalifáticos, terpenos,  $\beta$ -terpineno, terpinoleno, 1,4-ciclohexadieno, 1,4-dihidronaftaleno, 1,4,5,8-tetrahidronaftaleno, 2,5-dihidrofurano, 2,5-dimetilfurano y/o 3,6-dihidro-2H-pirano, prefiriéndose el  $\alpha$ -metil estireno dimérico.

40 Como reguladores del peso molecular que contienen azufre pueden utilizarse preferentemente compuestos de mercapto, sulfuros de dialquilo, disulfuros de dialquilo y/o sulfuros de diarilo. Se mencionan a modo de ejemplo los reguladores de la polimerización siguientes: sulfuro de di-n-butilo, sulfuro de di-n-octilo, sulfuro de difenilo, tioglicol, etiltioetanol, disulfuro de diisopropilo, disulfuro de di-n-butilo, disulfuro de di-n-hexilo, disulfuro de diacetilo, sulfuro de dietanol, trisulfuro de di-terc-butilo y dimetilsulfóxido. Los compuestos utilizados como reguladores del peso molecular preferidos son compuestos mercapto, sulfuros de dialquilo, disulfuros de dialquilo y/o sulfuros de diarilo. Ejemplos de estos compuestos son tioglicolato de etilo, tioglicolato de 2-etilhexilo, tetratioglicolato de pentaeritritol, cisteína, 2-mercaptoetanol, 1,3-mercaptopropanol, 3-mercaptopropano-1,2-diol, 1,4-mercaptobutanol, ácido mercaptoacético, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido tioglicólico, ácido mercaptosuccínico, tioglicerina, ácido tioacético, tiourea y alquilmercaptanos tales como n-butilmercaptano, n-hexilmercaptano, terc-dodecilmercaptano o n-dodecilmercaptano. Reguladores de la polimerización que se utilizan de forma particularmente preferida son mercapto-alcoholes y ácidos mercaptocarboxílicos. En el marco de la presente invención, se prefiere muy particularmente el uso de n-dodecilmercaptano y también de terc-dodecil-mercaptano como agente de transferencia de cadena.

- 5 Preferentemente, las unidades de repetición derivadas de derivados de amina de un monómero polar etilénicamente insaturado se producen en el poli((met)acrilato de alquilo) mediante una reacción análoga a polímero según la preparación de un poli((met)acrilato de alquilo) expuesta anteriormente. En consecuencia, puede prepararse preferentemente en primer lugar un polímero con restos polares reactivos, haciendo reaccionar los restos reactivos con una amina del tipo expuesto anteriormente. Las unidades polares reactivas incluyen en particular unidades de anhídrido o epóxido.
- 10 La reacción de las unidades polares reactivas contenidas en el polímero, preferentemente los grupos anhídrido o epóxido, con aminas, generalmente se realiza entre 40 °C y 180 °C, preferentemente entre 80 °C y 180 °C y de forma más preferida entre 100 °C y 160 °C. La amina se puede añadir preferentemente en cantidad equimolar a los grupos polares reactivos, preferentemente los grupos anhídrido o epoxi. Si se añaden cantidades excesivas de amina, esta puede separarse posteriormente de la mezcla. Si las proporciones son demasiado bajas, permanecen grupos reactivos que, dado el caso, se pueden convertir en grupos menos reactivos mediante la adición de pequeñas cantidades de agua.
- 15 La amina puede añadirse en forma pura o incorporarse en un disolvente adecuado a la mezcla de reacción. Se prefieren los disolventes polares, especialmente los ésteres, por ejemplo, acetato de butilo o adipato de diisnonilo (Plastomoll DNA).
- 20 Según la naturaleza del grupo de educto del reactivo sometido a reacción, puede producirse agua. Por ejemplo, cuando se utilizan grupos anhídrido, se libera agua que, según un aspecto particular de la presente invención, se puede eliminar lo más completamente posible de la mezcla de reacción, pudiendo expulsarse el agua, por ejemplo, mediante nitrógeno seco. Además, se pueden utilizar agentes de secado. Los disolventes volátiles tales como el acetato de butilo, en caso de utilizarlos, se pueden eliminar por destilación preferentemente al vacío después de la reacción.
- 25 Los polímeros que se utilizan según la invención se usan preferentemente para mejorar las propiedades del aceite lubricante. Los aceites lubricantes incluyen, en particular, aceites minerales, aceites sintéticos y aceites naturales.
- 30 En general, se diferencia entre fracciones a base de parafina, nafténicas y aromáticas en aceites brutos o aceites minerales, representando la expresión "fracción a base de parafina" isoalcanos de cadena larga o muy ramificados y la fracción nafténica cicloalcanos.
- 35 Los aceites sintéticos comprenden, entre otros, ésteres orgánicos, por ejemplo diésteres y poliésteres, polialquilenglicoles, poliéteres, hidrocarburos sintéticos, especialmente poliolefinas, de las cuales se prefieren las polialfaolefinas (PAO), aceites de silicona y perfluoroalquiléteres.
- 40 Los aceites naturales son aceites animales o vegetales, tales como aceites de sedimentos o aceites de jojoba.
- 45 Los aceites de base para formulaciones de aceites lubricantes, según API (American Petroleum Institute), se dividen en grupos. Los aceites minerales se subdividen en el Grupo I (no tratados con hidrógeno) y, según el grado de saturación, el contenido de azufre y el índice de viscosidad, en los Grupos II y III (ambos tratados con hidrógeno). Los PAO corresponden al Grupo IV. Todos los demás aceites base se agrupan en el Grupo V.
- Estos aceites lubricantes también se pueden utilizar en forma de mezclas y, a menudo, están disponibles comercialmente.
- 50 La concentración del poli((met)acrilato de alquilo) según la invención en la composición de aceite lubricante se encuentra preferentemente en el intervalo del 0,01 al 30% en peso, de forma más preferida en el intervalo del 0,1 al 20% en peso y de la forma más preferida en el intervalo del 0,5 al 15% en peso, con respecto al peso total de la composición.
- 55 Además de los polímeros que comprenden grupos éster que se utilizan según la invención, las composiciones de aceite lubricante expuestas en el presente documento también pueden contener aditivos y aditivos adicionales. Estos aditivos incluyen mejoradores del VI, mejoradores de punto de fluidez y aditivos DI (dispersantes, detergentes, desespumantes, inhibidores de la corrosión, antioxidantes, aditivos antidesgaste y de extrema presión, modificadores de la fricción).
- 60 Las composiciones preferidas de aceite lubricante presentan una viscosidad en el intervalo de 10 a 120 mm<sup>2</sup>/s medida según la norma ASTM D 445 a 40 °C, de forma más preferida en el intervalo de 15 a 100 mm<sup>2</sup>/s. La viscosidad cinemática KV<sub>100</sub> medida a 100 °C es preferentemente de al menos 2,0 mm<sup>2</sup>/s, de forma más preferida de al menos 3,5 mm<sup>2</sup>/s y de la forma más preferida de al menos 4,0 mm<sup>2</sup>/s.
- 65 Además, el polímero según la invención puede caracterizarse por una estructura segmentaria, en la que los segmentos polares insolubles en aceite comprenden las unidades de repetición derivadas de derivados de amina de

un monómero polar etilénicamente insaturado, y los segmentos solubles no polares están constituidos por unidades de repetición que garantizan una buena solubilidad en aceite de la totalidad del polímero.

5 En una forma de realización particularmente preferida, el polímero según la invención comprende más segmentos no polares que polares.

La invención se explicará con más detalle a continuación mediante ejemplos, sin que con esto se produzca ningún tipo de limitación.

## 10 Ejemplos y ejemplos comparativos:

Síntesis de polímeros:

### 15 Ejemplo 1 (polímero según la invención):

Se preparó una mezcla de reacción a partir de 224 g de LMA (metacrilato de alquilo que presenta de 12 a 14 átomos de C en el resto alquilo), 0,5 g de SMA (metacrilato de alquilo que presenta de 16 a 18 átomos de C en el resto alquilo), 0,5 g de DPMA (metacrilato de alquilo que presenta de 12 a 15 átomos de C en el grupo alquilo), 25 g de MMA (metacrilato de metilo) y 0,75 g de DDM (n-dodecilmercaptano). Se dispusieron 97,2 g de aceite KPE 100N en el matraz de reacción, que estaba equipado con regulador de temperatura interno, agitador, entrada de nitrógeno y condensador, y se añadieron 10,8 g de la mezcla de reacción indicada anteriormente. A continuación, se calentó a 105 °C con agitación y entrada de nitrógeno. Después de alcanzar la temperatura de reacción, se alimentaron 0,99 g de tBPO (perbenzoato de terc-butilo) y se inició la alimentación de monómero. La alimentación de monómero consistió en la mezcla de reacción restante a la que se añadieron 8,6 g de tBPO. La alimentación se realizó uniformemente a lo largo de 3,5 horas. 2 horas después del final de la alimentación, se introdujeron nuevamente 0,5 g de tBPO a 95 °C. La preparación se mantuvo a 105 °C durante 2 horas adicionales. La mezcla se calentó después a 130 °C, se añadieron 7,7 g de MSA (anhídrido de ácido maleico) y la reacción de injerto se inició con 0,64 g de tBPB. 1 y 2 horas después del comienzo de la reacción de injerto, se volvieron a alimentar 0,32 g de tBPB. Después de la última adición de iniciador, la agitación continuó durante 3 horas a 130 °C.

### 30 Derivatización de amina:

La reacción del anhídrido contenido en el polímero se llevó a cabo en una reacción análoga a polímero con N-fenil-1,4-fenilendiamina (DPA) a 140 °C. Se disolvieron 14,5 g de DPA en 58,1 g de adipato de diisononilo y la solución se añadió uniformemente durante 1,5 h. El agua de formación se expulsó mediante soplado de nitrógeno seco. Los polímeros terminados según la invención se filtraron con presión después del final de la reacción para eliminar las impurezas a través de una capa de filtro de lecho profundo (SEITZ T1000). El contenido de polímero del producto final fue del 62%.

### 40 Ejemplos comparativos 1-3:

La síntesis de los polímeros de bloque, que se utilizan como ejemplos comparativos, se realizó tal como se describe en el documento WO 2004/087850 o el documento WO 2006/105926. La composición de los polímeros es la siguiente:

#### 45 Ejemplo comparativo EjComp 1:

$p[\text{LMA-co-SMA-DPMA}]_b\text{-MOEMA} = 92,1 - 0,2 - 0,2 - 7,5\%$  en peso

#### 50 Ejemplo comparativo EjComp 2:

$p[\text{LIMA-co-Sty}]_b\text{-EUMA} = 88,9 - 3,7 - 7,4\%$  en peso

#### 55 Ejemplo comparativo EjComp 3:

$p[\text{LIMA-co-Sty}]_b\text{-AcAcOEMA} = 89,4 - 3,7 - 6,9\%$  en peso

### Determinación del efecto reductor de la fricción:

60 Todos los polímeros analizados se establecieron en un aceite API Grupo III, Nexbase 3030, a una KV100 de 6,50 mm<sup>2</sup>/s. El aceite de referencia para todas las mediciones fue Nexbase 3030, que se había ajustado con Viscoplex 0-050 a una KV100 = 6,50 mm<sup>2</sup>/s.

65 La medición del coeficiente de fricción a 120 °C se realizó tal como se describe en el documento WO 2004/087850, pero en lugar de los cuerpos de ensayo de acero habituales, se utilizaron discos y esferas recubiertos con DLC. La capa de DLC de 2-3 μm de espesor correspondía al tipo a-C:H, sp<sup>2</sup> - un tipo de DLC en cuya fabricación se

añadieron grandes cantidades de hidrógeno al plasma, lo que conduce de forma potenciada a la formación de una estructura gráfica (híbrido  $sp^2$ ) del carbono en la superficie. Más detalles sobre este tipo pueden encontrarse, por ejemplo, en las referencias siguientes: A. Grill *et al.*, Diamond-like carbon: state of the art, Diamond and Related Materials (1998) o el informe VDI2840, Asociación de Ingenieros Alemanes (*Verband Deutscher Ingenieure*) (2006).

5 La evaluación gráfica de las mediciones del coeficiente de fricción se representa en la figura 1. Un resultado cuantificable, en el que la reducción de la fricción se puede expresar en forma numérica, se obtiene de la manera siguiente:

10 Integración de curvas de fricción en el intervalo de 0,005 – 2,5 m/s de velocidad de deslizamiento. El área superficial corresponde a la "fricción total" en todo el intervalo de velocidad examinado. Cuanto menor sea el área superficial, mayor será el efecto reductor de la fricción del polímero examinado.

15 El área superficial determinada y las reducciones porcentuales de la fricción calculadas con respecto al aceite de referencia se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1: Evaluación cuantitativa de la reducción de fricción

	Referencia	Ejemplo 1	Comparación 1	Comparación 2	Comparación 3
Área superficial en mm/s	56,837	45,331	51,546	52,165	50,733
% de reducción de fricción para la referencia	0,0%	20,2%	9,3%	8,2%	10,7%

20 Los datos de la figura 1 y la tabla 1 muestran claramente que el polímero según la invención tiene un efecto significativamente mejor sobre la reducción de la fricción que los polímeros comparativos correspondientes del estado de la técnica. En promedio, el efecto reductor de la fricción del polímero según la invención es dos veces mejor que el del estado de la técnica.

25 Dado que, al usar las composiciones lubricantes que se utilizan según la invención en combinación con los elementos estructurales que se utilizan según la invención, las reducidas velocidades son de particular interés económico. La tabla 2 muestra los datos de integración de las curvas de fricción en el intervalo de velocidad de deslizamiento de 0,01 a 0,1 m/s.

30 Las áreas superficiales determinadas y las reducciones porcentuales de la fricción calculadas a partir de las mismas con respecto al aceite de referencia se resumen de forma análoga a la tabla 1 en la tabla 2.

Tabla 2: Evaluación cuantitativa de la reducción de la fricción a baja frecuencia

	Referencia	Ejemplo 1	Comparación 1	Comparación 2	Comparación 3
Área superficial en mm/s	6,260	4,030	5,366	5,127	5,176
% de reducción de la fricción para la referencia	0,0%	35,6%	14,3%	18,1%	17,3%

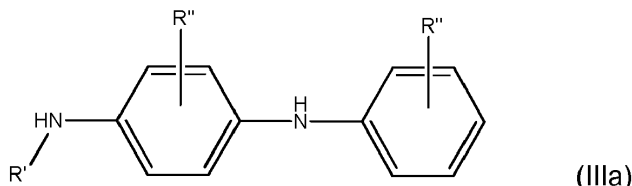
35 Los datos en la tabla 2 muestran claramente que el polímero según la invención nuevamente tiene un efecto significativamente mejor sobre la reducción de la fricción que los polímeros comparativos correspondientes del estado de la técnica.

40 En comparación con los resultados de la tabla 1, se muestra que el efecto de mejora de la fricción de la composición lubricante que se utiliza según la invención en combinación con el elemento estructural correspondiente es muy pronunciado, especialmente en el intervalo de bajas velocidades de deslizamiento.

45 El elemento estructural según la invención y la composición de aceite lubricante de la invención se definen mediante las características que se caracterizan en las reivindicaciones adjuntas.

## REIVINDICACIONES

1. Elemento estructural que comprende al menos dos componentes móviles uno con respecto al otro, entre cuyas superficies se encuentra una película formada por una composición de aceite lubricante, caracterizado por que la superficie de al menos uno de los componentes móviles está formada al menos parcialmente por una capa de carbono de tipo diamante (capa de DLC) y la composición de aceite lubricante contiene al menos un poli((met)acrilato de alquilo) que comprende del 0,1 al 10% en peso de unidades de repetición derivadas de derivados de amina de al menos un monómero polar etilénicamente insaturado, en el que el monómero polar etilénicamente insaturado del que se deriva el derivado de amina representa ácido maleico o un derivado de ácido maleico y el derivado de amina se deriva de la fórmula general (IIIa)



- en la que R' representa hidrógeno y los restos R'' pueden seleccionarse independientemente entre sí del grupo constituido por H y un resto alquilo con 1 a 9 átomos de carbono.

2. Elemento estructural según la reivindicación 1, caracterizado por que la capa de DLC comprende carbono que está presente en una estructura de grafito para la que son característicos enlaces  $sp^2$ , en el que la proporción del carbono que está presente en una estructura de grafito, con respecto al carbono total, se encuentra en el intervalo del 30 al 70% en moles.

3. Elemento estructural según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la capa de DLC comprende carbono que está presente en una estructura de diamante para la que son característicos enlaces  $sp^3$ , en el que la proporción del carbono que está presente en una estructura de diamante, con respecto al carbono total, se encuentra en el intervalo del 30 al 70% en moles.

4. Elemento estructural según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el espesor de la capa de DLC se encuentra en el intervalo de 1 a 20  $\mu m$ .

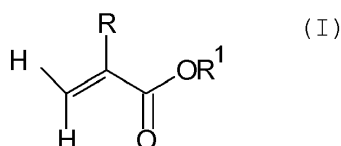
5. Elemento estructural según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el polímero es un copolímero de injerto en el que el revestimiento de injerto comprende unidades de repetición derivadas de derivados de amina del monómero polar etilénicamente insaturado.

6. Elemento estructural según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el derivado de ácido maleico se selecciona del grupo constituido por monoéster de ácido maleico, diéster de ácido maleico, anhídrido de ácido maleico y anhídrido de ácido metilmaleico.

7. Elemento estructural según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el monómero polar etilénicamente insaturado del que se deriva el derivado de amina es anhídrido de ácido maleico.

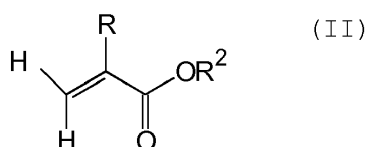
8. Elemento estructural según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el poli((met)acrilato de alquilo) comprende:

- a) del 0 al 40% en peso de unidades de repetición derivadas de (met)acrilatos de la fórmula (I)



en la que R representa hidrógeno o metilo y  $R^1$  significa un resto alquilo con 1 a 5 átomos de carbono,

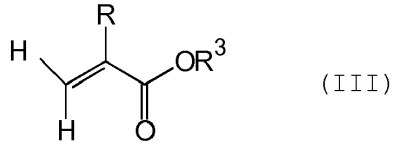
- b) del 20 al 99,99% en peso de unidades de repetición derivadas de (met)acrilatos de la fórmula (II)



en la que R representa hidrógeno o metilo y R<sup>2</sup> significa un resto alquilo con 6 a 22 átomos de carbono,

c) del 0 al 20% en peso de unidades de repetición derivadas de (met)acrilatos de la fórmula (III)

5



en la que R representa hidrógeno o metilo y R<sup>3</sup> significa un resto alquilo con 23 a 4000, preferentemente 23 a 400, átomos de carbono, y

10

d) del 0,1 al 10% en peso de unidades de repetición derivadas de derivados de amina de un monómero polar etilénicamente insaturado.

15

9. Elemento estructural según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el derivado de amina de un monómero polar etilénicamente insaturado se deriva de N-fenil-1,4-fenilendiamina.

10. Elemento estructural según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el elemento estructural es un motor.

20

11. Elemento estructural según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que al menos uno de los componentes móviles uno con respecto al otro es un árbol de levas o una válvula de un motor.



Figura 1: Evaluación gráfica de las mediciones del coeficiente de fricción

