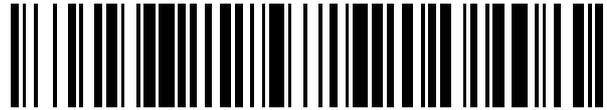


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 795 052**

51 Int. Cl.:

**C10M 145/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.05.2017 PCT/EP2017/061213**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.12.2017 WO17207234**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2017 E 17722770 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2020 EP 3464526**

54 Título: **Composición lubricante**

30 Prioridad:

**03.06.2016 GB 201609713**

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

**20.11.2020**

73 Titular/es:

**CRODA INTERNATIONAL PLC (100.0%)  
Cowick Hall Snaith  
Goole, East Yorkshire DN14 9AA, GB**

72 Inventor/es:

**HOBDAY, IAN, STUART;  
VIADAS CIENFUEGOS, AITZIBER y  
EASTWOOD, JOHN**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 795 052 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Composición lubricante

5 La presente invención se refiere a una composición lubricante que comprende un material base y un aditivo reductor de fricción. La composición lubricante puede usarse como aceite de motor, aceite o fluido hidráulico, aceite para engranajes y/o fluido para trabajar metales. La invención también se refiere al uso del aditivo reductor de fricción y a un método para reducir la fricción.

El documento EP 2 746 372 A1 describe composiciones aditivas con modificadores de fricción plurales.

Los aditivos reductores de la fricción pueden usarse en aceites de motor, aceites o fluidos hidráulicos, aceites para engranajes y fluidos para trabajar metales.

10 Los aditivos reductores de la fricción que se han utilizado para mejorar el ahorro de combustible en los aceites de motor de automóviles se dividen en tres categorías principales definidas químicamente, que son orgánicas, orgánicas metálicas e insolubles en aceite. Los aditivos orgánicos que reducen la fricción se clasifican en cuatro categorías principales, que son los ácidos carboxílicos o sus derivados, compuestos que contienen nitrógeno como amidas, imidas, aminas y sus derivados, derivados de ácido fosfórico o fosfónico y polímeros orgánicos. En la práctica  
15 derivados de ácidos grasos insaturados.

Los aceites de motor de automóvil generalmente comprenden un material base lubricante y un paquete de aditivos, los cuales pueden contribuir significativamente a las propiedades y el rendimiento del aceite de motor de automóvil.

20 La elección del material base lubricante puede tener un gran impacto en propiedades tales como la oxidación y la estabilidad térmica, la volatilidad, la fluidez a baja temperatura, la solvencia de los aditivos, los contaminantes y los productos de degradación, y la tracción. El Instituto Americano del Petróleo (por sus siglas en inglés, API) actualmente define cinco grupos de materiales base lubricantes (Publicación API 1509).

Los grupos I, II y III son aceites minerales que se clasifican por la cantidad de saturados y azufre que contienen y por sus índices de viscosidad. La tabla uno a continuación ilustra estas clasificaciones API para los grupos I, II y III.

25 Tabla uno

Grupo	Saturados	Azufre	Índice de viscosidad (VI)
I	<90%	>0,03%	80-120
II	Al menos 90%	No más del 0,03%	80-120
III	Al menos 90%	No más del 0,03%	Al menos 120

30 Los materiales base del grupo I son aceites minerales refinados con solventes, que son los materiales base menos costosos de producir, y actualmente representan la mayoría de las ventas de materiales base. Proporcionan estabilidad de oxidación satisfactoria, volatilidad, rendimiento a baja temperatura y propiedades de tracción y tienen muy buena solvencia para aditivos y contaminantes. Los materiales base del grupo II son en su mayoría aceites minerales hidroprocesados, que generalmente proporcionan una volatilidad mejorada y estabilidad a la oxidación en comparación con los materiales base del grupo I. El uso de materiales del grupo II ha crecido hasta aproximadamente el 30% del mercado estadounidense. Los materiales base del grupo III son aceites minerales severamente  
35 hidroprocesados o pueden ser producidos por isomerización de cera o parafina. Se sabe que tienen una mejor estabilidad a la oxidación y volatilidad que los materiales base del grupo I y II, pero tienen un intervalo limitado de viscosidades disponibles comercialmente.

Los materiales base del grupo IV difieren de los de los grupos I a III en que son materiales base sintéticos, por ejemplo, polialfaolefinas (PAO). Las PAO tienen buena estabilidad oxidativa, volatilidad y bajos puntos de fluidez. Las desventajas incluyen solubilidad moderada de aditivos polares, por ejemplo aditivos antidesgaste.

40 Los materiales base del grupo V son todas los materiales base que no están incluidas en los otros grupos. Los ejemplos incluyen alquil naftalenos, alquil aromáticos, aceites vegetales, ésteres (incluyendo ésteres de polioliol, diésteres y monoésteres), policarbonatos, aceites de silicona y polialquilenglicoles.

45 Para crear una composición lubricante adecuada, los aditivos se mezclan en el material base elegido. Los aditivos mejoran la estabilidad del material base lubricante o proporcionan protección adicional al motor. Los ejemplos de aditivos lubricantes incluyen antioxidantes, agentes antidesgaste, detergentes, dispersantes, mejoradores del índice de viscosidad, antiespumantes, depresores del punto de fluidez y aditivos reductores de la fricción.

Un área de preocupación para los motores de automóvil es la reducción del consumo de combustible y el aumento de la eficiencia energética. Es bien sabido que el aceite de motor de automóvil desempeña un papel importante en el consumo general de energía de los motores de automóvil. Se puede pensar que los motores de automóvil consisten en tres conjuntos mecánicos discretos pero conectados que juntos forman el motor, el tren de válvulas, el conjunto del pistón y los cojinetes. Las pérdidas de energía en componentes mecánicos pueden analizarse según la naturaleza del régimen de fricción después de la conocida curva de Stribeck. Las pérdidas predominantes en el tren de válvulas son límite y elastohidrodinámicas, en los rodamientos son hidrodinámicas y los pistones hidrodinámicos y límite. Las pérdidas hidrodinámicas han sido mejoradas gradualmente por la reducción de la viscosidad del aceite del motor de automóvil. Las pérdidas elastohidrodinámicas se pueden mejorar mediante la selección del tipo de material base, teniendo en cuenta el coeficiente de tracción del material base. Las pérdidas en los límites se pueden mejorar mediante la selección cuidadosa de un aditivo reductor de fricción.

La presente invención busca mejorar el rendimiento de una composición lubricante al incluir un aditivo reductor de fricción que es un copolímero en bloque que tiene un sorprendente efecto reductor de la fricción en la composición lubricante.

Visto así desde un aspecto, la presente invención proporciona una composición lubricante no acuosa que comprende: un material base; y

al menos 0,02% en peso de un aditivo reductor de fricción que consiste esencialmente en un copolímero en bloque de al menos un bloque A que es un residuo de oligo- o poliéster de un ácido hidroxicarboxílico y al menos un bloque B que es un residuo de un polialquilenglicol.

El aditivo reductor de fricción mejora ventajosamente el rendimiento de la composición lubricante al reducir las pérdidas por fricción en un sistema al que se aplica la composición lubricante.

El aditivo reductor de fricción se usa preferiblemente en una composición lubricante seleccionada de aceites de motor de automóvil, aceites de transmisión y engranajes de automóvil, aceites de engranajes industriales, aceites hidráulicos, aceites de compresor, aceites de turbina, aceites de corte, aceites de laminación, aceites de perforación y grasas lubricantes.

En esta memoria descriptiva, el término peso molecular se referirá a un peso molecular promedio en número cuando corresponda, por ejemplo, cuando se usa con respecto a una especie polimérica, a menos que se especifique lo contrario.

Tal como se usa en la presente memoria, los términos "por ejemplo", "tal como" o "que incluye" están destinados a introducir ejemplos que aclaran aún más el tema general. A menos que se especifique lo contrario, estos ejemplos se proporcionan solo como una ayuda para comprender las aplicaciones ilustradas en la presente descripción, y no pretenden ser limitantes de ninguna manera.

Se entenderá que, cuando se describe el número de átomos de carbono en un grupo sustituyente (por ejemplo, "alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>"), el número se refiere al número total de átomos de carbono presentes en el grupo sustituyente, incluyendo cualquiera presente en cualquier grupo ramificado. Además, cuando se describe el número de átomos de carbono en, por ejemplo, ácidos grasos, esto se refiere al número total de átomos de carbono, incluyendo el que está en el ácido carboxílico, y cualquiera presente en cualquier grupo de ramificación.

Se entenderá que cualquier cantidad superior o inferior o límite de intervalo utilizado en la presente memoria puede combinarse independientemente.

Como se usa en la presente memoria, el término "HLB" significa el equilibrio hidrófilo/lipófilo de una molécula. El valor de HLB de una molécula es una medida del grado en que es hidrófila o lipófila, determinada mediante el cálculo de valores para las diferentes regiones de la molécula. Un valor de HLB de 0 corresponde a una molécula completamente lipófila/hidrófoba, y un valor de 20 corresponde a una molécula completamente hidrófila/lipófila.

El valor de HLB se puede medir experimentalmente comparando el comportamiento de solubilidad de la composición que se está ensayando con el comportamiento de solubilidad de las composiciones estándar de HLB conocido o se puede calcular teóricamente, por ejemplo, utilizando el método de Griffin como se conoce en la técnica.

Todos los pesos moleculares definidos en la presente memoria son pesos moleculares promedio en número a menos que se indique lo contrario. Dichos pesos moleculares pueden determinarse mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) usando métodos bien conocidos en la técnica. Los datos de GPC pueden calibrarse contra una serie de estándares de poliestireno lineales.

El aditivo reductor de fricción consiste esencialmente en un copolímero en bloque. El aditivo reductor de fricción puede comprender además xileno que puede usarse como disolvente o diluyente en la fabricación del copolímero en bloque. El aditivo reductor de fricción puede comprender hasta 10% en peso de xileno, preferiblemente hasta 5% en peso de

xileno. Alternativamente, el aditivo reductor de fricción puede comprender sustancialmente nada de xileno, es decir, el aditivo reductor de fricción puede estar sustancialmente libre de disolvente.

5 El aditivo reductor de fricción puede consistir en el copolímero en bloque. La composición lubricante no acuosa puede estar sustancialmente libre de otros aditivos reductores de la fricción aparte del copolímero en bloque. El copolímero en bloque puede ser el único aditivo reductor de fricción que está presente en la composición lubricante no acuosa. La composición lubricante no acuosa puede no comprender un aditivo reductor de fricción que no sea el copolímero en bloque. La composición lubricante no acuosa puede no comprender un aditivo reductor de fricción que es un monoéster. La composición lubricante no acuosa puede no comprender un aditivo reductor de fricción que es un monoéster de un ácido carboxílico C<sub>5</sub> a C<sub>30</sub>.

10 El copolímero en bloque puede tener la estructura AB. El copolímero en bloque puede tener la estructura ABA. El copolímero en bloque puede comprender una pluralidad de bloques A. El copolímero en bloque puede comprender una pluralidad de bloques B. Si el copolímero en bloque comprende una pluralidad de bloques A, los bloques A pueden ser iguales o diferentes. Si el copolímero en bloque comprende una pluralidad de bloques B, los bloques B pueden ser iguales o diferentes.

15 Preferiblemente, el copolímero en bloque tiene la estructura AB o ABA en donde los bloques A pueden ser iguales o diferentes.

20 El o cada bloque A puede ser el residuo de un poliéster. El poliéster puede derivarse de uno o más ácidos hidroxicarboxílicos, o de una mezcla de uno o más ácidos hidroxicarboxílicos y uno o más ácidos carboxílicos que no contienen grupos hidroxilo. El ácido carboxílico que no contiene grupos hidroxilo puede actuar como una cubierta terminal.

El o cada ácido hidroxicarboxílico puede contener de 12 a 20 átomos de carbono. Preferiblemente, se sitúan entre 8 y 14 átomos de carbono entre el grupo hidroxilo y el grupo carboxilo del ácido hidroxicarboxílico. El grupo hidroxilo que se produce en el ácido hidroxicarboxílico es preferiblemente un grupo hidroxilo secundario. Preferiblemente el ácido hidroxicarboxílico está saturado. Preferiblemente el ácido hidroxicarboxílico es alifático.

25 Ejemplos de ácidos hidroxicarboxílicos adecuados a partir de los cuales se pueden derivar los poliésteres son ácido 9-hidroxiesteárico, ácido 10-hidroxiesteárico y ácido 12-hidroxiesteárico.

Si el poliéster se deriva de una mezcla de uno o más ácidos hidroxicarboxílicos y uno o más ácidos carboxílicos que no contienen grupos hidroxilo, los ácidos carboxílicos pueden contener de 8 a 20 átomos de carbono. Ejemplos de tales ácidos carboxílicos son ácido láurico, ácido palmítico y ácido esteárico.

30 Los poliésteres pueden prepararse calentando uno o más de los ácidos hidroxicarboxílicos, opcionalmente junto con uno o más ácidos carboxílicos que no contienen grupos hidroxilo, opcionalmente en presencia de un disolvente y/o un catalizador de esterificación, preferiblemente a una temperatura entre 100 y 250 °C. Ejemplos de mezclas adecuadas de ácidos carboxílicos que pueden usarse como material de partida en la preparación de los poliésteres son mezclas de ácido 9-hidroxiesteárico y ácido 10-hidroxiesteárico, mezclas de ácido 12-hidroxiesteárico y ácido esteárico, 35 mezclas de ácido 12-hidroxiesteárico con ácido palmítico y ácido esteárico.

El o cada bloque A puede prepararse por reacción de un ácido hidroxicarboxílico sobre el bloque B. Alternativamente, el o cada bloque A puede prepararse como un oligómero o polímero separado y después añadirse al bloque B.

40 Preferiblemente, los poliésteres se derivan del ácido 12-hidroxiesteárico o de una mezcla de ácidos carboxílicos que consiste sustancialmente en ácidos 12-hidroxicarboxílicos. El o cada bloque A puede ser un bloque de poli-hidroxiestearato.

Preferiblemente el ácido hidroxicarboxílico es un ácido hidroxiesteárico.

El o cada bloque A puede comprender al menos 2 unidades repetidas, preferiblemente al menos 4 unidades repetidas. El o cada bloque A puede comprender hasta 10 unidades repetidas, preferiblemente hasta 8 unidades repetidas. Preferiblemente el o cada bloque A comprende aproximadamente 6 unidades repetidas.

45 El número de unidades repetidas normalmente no tendrá el mismo valor único para todos los bloques A en el copolímero, pero se distribuirá estadísticamente alrededor de un valor promedio dentro del intervalo establecido, como es común en los materiales poliméricos.

Las unidades repetidas pueden ser residuos de ácido hidroxiesteárico. Preferiblemente, las unidades repetidas son residuos de ácido 12-hidroxiesteárico.

50 El o cada bloque A puede tener un peso molecular de al menos 500, preferiblemente al menos 1000. El o cada bloque A puede tener un peso molecular de hasta 3000, preferiblemente hasta 2000.

El bloque A generalmente se compone de unidades repetidas de la fórmula:



donde a es típicamente de 3 a 8 y b es típicamente de 8 a 12 y a + b es típicamente de 11 a 17 (correspondiente a la longitud total de la cadena de carbono en el ácido precursor de 14 a 20). Las unidades de repetición en los bloques A son particularmente deseables de ácido 12-hidroxiesteárico, es decir, donde a es 5 y b es 10.

- 5 Deseablemente, el número de residuos de ácidos grasos en cada residuo del bloque A es en promedio de 3 a 10 (900 a 3000 Da), particularmente de aproximadamente 4 a aproximadamente 8 (aproximadamente 1200 a aproximadamente 2400 Da) y especialmente de aproximadamente 5 a aproximadamente 7 (aproximadamente 1500 a 2100 Da).

Preferiblemente, el peso molecular del bloque polimérico A está en el intervalo de 1000 a 2500.

- 10 En la práctica, dichos ácidos están disponibles comercialmente como mezclas del ácido hidroxicarboxílico y el correspondiente ácido graso no sustituido. Por lo tanto, el ácido 12-hidroxiesteárico se fabrica típicamente por hidrogenación de ácidos grasos de aceite de ricino que incluyen el ácido hidroxicarboxílico insaturado C<sub>18</sub> y los ácidos grasos insaturados no sustituidos (ácidos oleico y linoleico) que en la hidrogenación dan una mezcla de ácidos 12-hidroxiesteárico y esteárico. Durante la fabricación de las cadenas de poliéster, la presencia del ácido no sustituido actúa para limitar la longitud de la cadena del oligómero o polímero. Por lo tanto, el bloque A polimérico o cada uno de ellos se puede tapar con un ácido carboxílico, por ejemplo, ácido esteárico.

El ácido hidroxiesteárico está disponible con aproximadamente 15% de ácido esteárico no sustituido y esto en la polimerización da una longitud de cadena promedio de aproximadamente 5 a 7 residuos de hidroxiestearato terminados por un residuo de ácido esteárico.

- 20 El polialquilenglicol, del cual puede derivarse el bloque B o cada uno de ellos mediante la eliminación nocional de los dos grupos hidroxilo terminales, puede ser un polietilenglicol, un polipropilenglicol, un poli(etilen-propilen)glicol mixto o un poli(etilen-butilen)glicol mixto.

Preferiblemente el polialquilenglicol es un polietilenglicol.

- 25 El polialquilenglicol puede tener un peso molecular de al menos 400, preferiblemente al menos 1000. El polialquilenglicol puede tener un peso molecular de hasta 6000, preferiblemente hasta 5000, más preferiblemente hasta 4500.

Preferiblemente, el peso molecular del bloque polimérico B está en el intervalo de 400 a 4600.

- 30 El polialquilenglicol puede comprender una mezcla de polialquilenglicoles de diferentes longitudes de cadena. Un primer polialquilenglicol en la mezcla puede tener un peso molecular entre 1000 y 2000 y un segundo polialquilenglicol puede tener un peso molecular entre 3000 y 5000. El primer polialquilenglicol puede estar presente en 20 a 40% en peso de la mezcla y el segundo polialquilenglicol puede estar presente en 60 a 80% en peso de la mezcla.

Preferiblemente el o cada bloque A es un poli-hidroxiestearato y el o cada bloque B es un polietilenglicol (PEG).

- 35 El copolímero en bloque puede tener un peso molecular promedio en número de al menos 2000, preferiblemente al menos 2500, más preferiblemente al menos 3000, especialmente preferiblemente al menos 3200. El copolímero en bloque puede tener un peso molecular promedio en número de hasta 10000, preferiblemente hasta 7500, más preferiblemente hasta 5000, especialmente preferiblemente hasta 4500. El copolímero en bloque puede tener un peso molecular promedio en número en el intervalo de 2000 a 10000, preferiblemente de 2500 a 7500, más preferiblemente de 3000 a 5000, especialmente preferiblemente de 3200 a 4500.

- 40 Sin desear limitarse a la teoría, un copolímero en bloque con un peso molecular promedio en número como se definió anteriormente puede ser de un tamaño que proporcione un equilibrio entre el aumento de la difusión que puede estar asociado con un tamaño más pequeño y la mayor capacidad para permanecer en una superficie para reducir la fricción que puede estar asociada con un tamaño más grande. Un copolímero en bloque que tiene un peso molecular promedio en número de menos de 2000 puede no ser capaz de permanecer en la superficie para proporcionar una reducción de la fricción durante un período de tiempo adecuado. Un copolímero en bloque que tiene un peso molecular promedio en número de más de 10000 puede no difundirse en la composición lubricante a una velocidad aceptable.

El peso molecular promedio en número se puede medir mediante cromatografía de permeación en gel, por ejemplo como se describe en la presente memoria.

- 50 El copolímero en bloque tiene un valor de HLB de al menos 6,5, preferiblemente de al menos 6,7, más preferiblemente de al menos 7. El copolímero en bloque puede tener un valor de HLB de como máximo 14, preferiblemente como máximo 12, más preferiblemente como máximo 10, incluso más preferiblemente como máximo 9,5, aún más preferiblemente como máximo 9. El copolímero en bloque puede tener un valor HLB de aproximadamente 8.

Un valor de HLB mayor que 6 puede mejorar ventajosamente el efecto reductor de fricción del aditivo reductor de fricción. Un valor de HLB superior a 6 puede mejorar el efecto reductor de la fricción del aditivo reductor de fricción a

temperaturas más altas, por ejemplo al menos 80 °C, al menos 100 °C o al menos 150 °C. Esto puede ser beneficioso si el aditivo reductor de fricción se usa en un ambiente caluroso, como un motor de automóvil.

5 La composición lubricante comprende un material base. La composición lubricante puede comprender al menos 50% en peso de material base, preferiblemente al menos 60% en peso de material base, más preferiblemente al menos 70% en peso de material base. La composición lubricante puede comprender al menos 80% en peso del material base. La composición lubricante puede comprender hasta 98% en peso de material base, preferiblemente hasta 95% en peso de material base, más preferiblemente hasta 90% en peso de material base.

10 La composición lubricante comprende al menos 0,02% en peso del aditivo reductor de fricción. La composición lubricante puede comprender al menos 0,05% en peso del aditivo reductor de fricción, preferiblemente al menos 0,1% en peso, más preferiblemente al menos 0,5% en peso, incluso más preferiblemente al menos 1% en peso. La composición lubricante puede comprender al menos 5% en peso del aditivo reductor de fricción, o incluso al menos 10% en peso. La composición lubricante puede comprender hasta 20% en peso del aditivo reductor de fricción, preferiblemente hasta 15% en peso.

15 La composición lubricante es no acuosa. Sin embargo, se apreciará que los componentes de la composición lubricante pueden contener pequeñas cantidades de agua residual (humedad) que, por lo tanto, pueden estar presentes en la composición lubricante.

20 La composición lubricante puede comprender menos del 5% de agua en peso basado en el peso de la composición. Más preferiblemente, la composición está sustancialmente libre de agua, es decir, contiene menos del 2%, menos del 1% o preferiblemente menos del 0,5% en peso de agua. Preferiblemente, la composición lubricante es sustancialmente anhidra.

Preferiblemente, la composición lubricante es un aceite de motor, aceite o fluido hidráulico, aceite para engranajes o fluido para trabajar metales. Para adaptar la composición lubricante a su uso previsto, la composición lubricante puede comprender además uno o más de los siguientes tipos de aditivos adicionales.

25 1. Dispersantes, por ejemplo: alqueni succinimidias, ésteres de alqueni succinato, alqueni succinimidias modificados con otros compuestos orgánicos, alqueni succinimidias modificadas por tratamiento posterior con carbonato de etileno o ácido bórico, pentaeritritoles, salicilatos de fenato y sus análogos tratados posteriormente, metales alcalinos o metales alcalinos mixtos, boratos de metales alcalinotérreos, dispersiones de boratos de metales alcalinos hidratados, dispersiones de boratos de metales alcalinotérreos, dispersantes sin cenizas de poliamida y similares o mezclas de tales dispersantes.

30 2. Antioxidantes: los antioxidantes reducen la tendencia de los aceites minerales a deteriorarse en el servicio, cuyo deterioro se evidencia por los productos de oxidación tales como depósitos de tipo lodos y barnices en las superficies metálicas y por un aumento de la viscosidad. Ejemplos de antioxidantes incluyen inhibidores de oxidación de tipo fenol (fenólicos), tales como 4,4'-metilen-bis(2,6-di-terc-butilfenol), 4,4'-bis(2,6-di-terc-butilfenol), 4,4'-bis(2-metil-6-terc-butilfenol), 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-terc-butilfenol), 4,4'-butilideno-bis(3-metil-6-terc-butilfenol), 4,4'-isopropilideno-bis(2,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-nonilfenol), 2,2'-isobutilideno-bis(4,6-dimetilfenol), 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol, 2,6-di-terc-butilfenol, 2,4-dimetil-6-terc-butilfenol, 2,6-di-terc-1-dimetilamino-p-cresol, 2,6-di-terc-4-(N,N'-dimetilamino-metilfenol), 4,4'-tiobis(2-metil-6-terc-butilfenol), 2,2'-tiobis(4-metil-6-terc-butilfenol), bis(3-metil-4-hidroxi-5-terc-butilbencil)-sulfuro y bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil). Otros tipos de inhibidores de la oxidación incluyen difenilaminas alquiladas (por ejemplo, Irganox L-57 de Ciba-Geigy), ditiocarbamato metálico (por ejemplo, ditiocarbamato de zinc) y metilenbis(dibutilditiocarbamato).

3. Agentes antidesgaste: como su nombre lo indica, estos agentes reducen el desgaste de las partes metálicas móviles. Ejemplos de dichos agentes incluyen, pero no se limitan a, fosfatos, fosfitos, carbamatos, ésteres, compuestos que contienen azufre y complejos de molibdeno.

45 4. Emulsionantes, por ejemplo: etoxilatos de alcohol lineal, incluyendo TERGITOL® 15-S-3 disponible de Dow Chemical Company.

5. Demulsificantes, por ejemplo: productos de adición de alquilfenol y óxido de etileno, alquiléteres de polioxietileno y ésteres de sorbitán de polioxietileno.

50 6. Agentes de presión extrema (agentes EP), por ejemplo: dialquilditiofosfato de zinc (alquilo primario, alquilo secundario y tipo arilo), aceites sulfurados, sulfuro de difenilo, tricloroestearato de metilo, naftaleno clorado, fluoroalquilpolisiloxano y nftenato de plomo. Un agente EP preferido es el dialquil ditiofosfato de zinc (ZnDTP).

7. Aditivos multifuncionales, por ejemplo: ditiocarbamato de oxibolibdeno sulfurado, fosforoditioato de oxibolibdeno sulfurado, monoglicérido de oxibolibdeno, amida de dietilato de oxibolibdeno, compuesto de complejo de amina-molibdeno y complejo de molibdeno que contiene azufre.

8. Mejoradores del índice de viscosidad, por ejemplo: polímeros de polimetacrilato, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de estireno-isopreno, copolímeros de estireno-isopreno hidrogenados, poliisobutileno y mejoradores del índice de viscosidad de tipo dispersante.

9. Depresores del punto de fluidez, por ejemplo: polímeros de polimetacrilato.

5 10. Inhibidores de espuma, por ejemplo: polímeros de metacrilato de alquilo y polímeros de dimetil silicona.

La composición lubricante puede comprender al menos 0,5% en peso de un aditivo adicional o una mezcla de aditivos adicionales, preferiblemente al menos 1% en peso, más preferiblemente al menos 5% en peso. La composición lubricante puede comprender hasta 30% en peso de un aditivo adicional o una mezcla de aditivos adicionales, preferiblemente hasta 20% en peso, más preferiblemente hasta 10% en peso.

10 El aditivo o los aditivos pueden estar disponibles en forma de un paquete de aditivos disponible comercialmente. Dichos paquetes de aditivos varían en composición dependiendo del uso requerido del paquete de aditivos. Un experto puede seleccionar un paquete de aditivos adecuado comercialmente disponible para cada uno de: un aceite de motor, un aceite para engranajes, un fluido hidráulico y un fluido para trabajar metales. Un ejemplo de un paquete de aditivos adecuado para un aceite de motor es Hitec 11100 ex. Afton Chemical Corporation, EE. UU., Que se recomienda utilizar con aproximadamente el 10% en peso de la composición lubricante. Un ejemplo de un paquete de aditivos adecuado para un aceite para engranajes es Additin RC 9451 ex. Rhein Chemie Rheinau GmbH, Alemania, que se recomienda utilizar entre el 1,5 y el 3,5% en peso de la composición lubricante. Un ejemplo de un paquete de aditivos adecuado para un aceite o fluido hidráulico es Additin RC 9207 ex. Rhein Chemie Rheinau GmbH, Alemania, que se recomienda utilizar a aproximadamente el 0,85% en peso de la composición lubricante. Un ejemplo de un paquete de aditivos adecuado para un fluido de trabajo de metales es Additin RC 9410 ex. Rhein Chemie Rheinau GmbH, Alemania, que se recomienda utilizar entre el 2 y el 7% en peso de la composición lubricante.

En esta memoria descriptiva, se utilizarán las nomenclaturas del grupo de material base según lo definido por el Instituto Americano del Petróleo. El material base puede seleccionarse en función del uso previsto de la composición lubricante.

25 Preferiblemente, el material base se selecciona del grupo que consiste en un material base del grupo I, II, III, IV, V del API o mezclas de los mismos. Si el material base incluye una polialfaolefina (PAO) del grupo IV, entonces el material base también puede incluir un aceite mineral del grupo I, II o III o un éster del grupo V para mejorar la solubilidad del aditivo reductor de fricción en el material base. El éster del grupo V puede estar presente entre el 5 y 10% en peso de la composición lubricante para mejorar la solubilidad del aditivo reductor de fricción en el material base. Los materiales base pueden ser una mezcla de materiales base del grupo IV y del grupo V o materiales base del grupo IV y del grupo I, II o III.

La composición lubricante de la presente invención puede adaptarse para usarse como aceite de motor.

Preferiblemente, la composición lubricante es un aceite de motor y el aditivo reductor de fricción está presente en el intervalo de 0,1 a 10% en peso.

35 Para un aceite de motor de automóvil, el término material base incluye tanto gasolina como diésel (incluyendo los aceites de motor diésel de servicio pesado (por sus siglas en inglés, HDDEO). El material base puede elegirse entre cualquiera de los aceites base del grupo I al grupo V (que incluye grupo III + gas a líquido ) o una mezcla de los mismos. Preferiblemente, el material base tiene uno de los aceites base del grupo II, grupo III o grupo IV como su componente principal, especialmente el grupo III. Por componente principal se entiende al menos el 50% en peso del material base, preferiblemente al menos 65%, más preferiblemente al menos 75%, especialmente al menos 85%.

40 El material base también puede comprender como un componente menor, preferiblemente menos del 30%, más preferiblemente menos del 20%, especialmente menos del 10% de cualquiera o una mezcla de los materiales base del grupo III+, IV y/o grupo V que no han sido utilizado como el componente principal en el material base. Los ejemplos de tales materiales base del grupo V incluyen alquil naftalenos, alquil aromáticos, aceites vegetales, ésteres, por ejemplo monoésteres, diésteres y ésteres de polioliol, policarbonatos, aceites de silicona y polialquilenglicoles. Puede estar presente más de un tipo de material base del grupo V. Los materiales base preferidos del grupo V son ésteres, particularmente ésteres de polioliol.

45 Para aceites de motor, el aditivo reductor de fricción puede estar presente en niveles de al menos 0,2% en peso, preferiblemente al menos 0,3% en peso, más preferiblemente al menos 0,5% en peso. El aditivo reductor de fricción puede estar presente en niveles de hasta 5% en peso, preferiblemente hasta 3% en peso, más preferiblemente hasta 2% en peso.

50 El aceite de motor de automóvil también puede comprender otros tipos de aditivos de funcionalidad conocida a niveles entre 0,1 y 30% en peso, más preferiblemente entre 0,5 y 20% en peso, aún más preferiblemente entre 1 y 10% en peso del peso total del aceite de motor. Estos aditivos adicionales pueden incluir detergentes, dispersantes, inhibidores de oxidación, inhibidores de corrosión, inhibidores de óxido, aditivos antidesgaste, depresores de espuma, depresores del punto de fluidez, mejoradores del índice de viscosidad y mezclas de los mismos. Los mejoradores del índice de

- viscosidad pueden incluir poliisobutenos, ésteres de ácido de polimetacrilato, ésteres de ácido de poliacrilato, polímeros de dieno, polialquil estirenos, copolímeros de dieno conjugado con alquencil arilo y poliolefinas. Los depresores de espuma pueden incluir siliconas y polímeros orgánicos. Los depresores del punto de fluidez pueden incluir polimetacrilatos, poliacrilatos, poliacrilamidas, productos de condensación de ceras de haloparafina y compuestos aromáticos, polímeros de carboxilato de vinilo, terpolímeros de dialquilmumaratos, ésteres de vinilo de ácidos grasos y alquilvinil éteres. Los detergentes sin cenizas pueden incluir dispersantes carboxílicos, dispersantes de aminas, dispersantes de Mannich y dispersantes poliméricos. Los aditivos antidesgaste pueden incluir ZDDP, sin cenizas y cenizas que contienen compuestos orgánicos de fósforo y órgano-azufre, compuestos de boro y compuestos de organo-molibdeno. Los dispersantes que contienen cenizas pueden incluir sales de metales alcalinotérreos neutros y básicos de un compuesto orgánico ácido. Los inhibidores de oxidación pueden incluir fenoles impedidos y alquil difenilaminas. Los aditivos pueden incluir más de una funcionalidad en un solo aditivo.
- Para un aceite de motor, el material base puede variar de grado de viscosidad SAE de 0W a 15W. El índice de viscosidad es preferiblemente al menos 90 y más preferiblemente al menos 105. El material base tiene preferiblemente una viscosidad a 100 °C de 3 a 10 mm<sup>2</sup>/s, más preferiblemente de 4 a 8 mm<sup>2</sup>/s. La volatilidad Noack, medida según ASTM D-5800 es preferiblemente inferior al 20%, más preferiblemente inferior al 15%.
- La composición lubricante de la presente invención puede adaptarse para usarse como aceite para engranajes. Preferiblemente, la composición lubricante es un aceite para engranajes y el aditivo reductor de fricción está presente en el intervalo de 0,1 a 10% en peso.
- Para aceites para engranajes, el aditivo reductor de fricción puede estar presente en niveles de al menos 0,2% en peso, preferiblemente al menos 0,3% en peso, más preferiblemente al menos 0,5% en peso. El aditivo reductor de fricción puede estar presente en niveles de hasta 5% en peso, preferiblemente hasta 3% en peso, más preferiblemente hasta 2% en peso.
- El aceite para engranajes puede tener una viscosidad cinemática según un grado ISO. Un grado ISO especifica la viscosidad cinemática de punto medio de una muestra a 40 °C en cSt (mm<sup>2</sup>/s). Por ejemplo, ISO 100 tiene una viscosidad de aproximadamente 100 cSt e ISO 1000 tiene una viscosidad de aproximadamente 1000 cSt. El aceite para engranajes puede tener una viscosidad de ISO 10 a ISO 2000, preferiblemente de ISO 68 a ISO 1000.
- Si la composición lubricante se va a usar como aceite para engranajes, puede comprender además uno o más aditivo(s) que puede(n) incluir al menos una especie de agente de presión extrema seleccionada del grupo que consiste en aditivos a base de azufre y aditivos a base de fósforo, o al menos una especie de agentes de presión extrema y al menos una especie de aditivo seleccionado del grupo que consiste en agente solubilizante, dispersante sin cenizas, depresor del punto de fluidez, agente antiespumante, antioxidante, inhibidor de óxido, inhibidor de corrosión y modificador de fricción.
- Un aceite para engranajes según la invención puede comprender uno o más de los aditivos adicionales descritos en la presente memoria.
- El aceite para engranajes puede usarse en una caja de engranajes de turbina eólica. Una caja de engranajes se coloca típicamente entre el rotor de un conjunto de pala de turbina eólica y el rotor de un generador. La caja de engranajes puede conectar un eje de baja velocidad girado por el rotor de la(s) pala(s) de la turbina eólica a aproximadamente 10 a 30 rotaciones por minuto (rpm), a uno o más ejes de alta velocidad que accionan el generador a aproximadamente 1000 a 2000 rpm, la velocidad de rotación requerida por la mayoría de los generadores para producir electricidad. La alta torsión ejercida en la caja de engranajes puede generar una gran tensión en los engranajes y cojinetes de la turbina eólica. Un aceite para engranajes según la presente invención puede mejorar la vida de fatiga de la caja de engranajes de una turbina eólica al reducir la fricción entre los engranajes.
- Los lubricantes en las cajas de engranajes de las turbinas eólicas a menudo están sujetos a períodos prolongados de uso entre mantenimiento, es decir, largos intervalos de servicio. Por lo tanto, puede requerirse una composición lubricante duradera con alta estabilidad, para proporcionar un rendimiento adecuado durante largos períodos de tiempo.
- La composición lubricante de la presente invención puede adaptarse para usarse como un aceite o fluido hidráulico. Preferiblemente, la composición lubricante es un aceite o fluido hidráulico y el aditivo reductor de fricción está presente en el intervalo de 0,1 a 10% en peso.
- Para aceites o fluidos hidráulicos, el aditivo reductor de fricción puede estar presente en niveles de al menos 0,2% en peso, preferiblemente al menos 0,3% en peso, más preferiblemente al menos 0,5% en peso. El aditivo reductor de fricción puede estar presente en niveles de hasta 5% en peso, preferiblemente hasta 3% en peso, más preferiblemente hasta 2% en peso.
- El aceite o fluido hidráulico puede tener una viscosidad de ISO 10 a ISO 100, preferiblemente de ISO 32 a ISO 68.

5 Los aceites o fluidos hidráulicos se utilizan siempre que sea necesario transferir presión de un punto a otro en un sistema. Algunas de las muchas aplicaciones comerciales donde se utilizan fluidos hidráulicos son en aviones, sistemas de frenos, compresores, herramientas de máquinas, prensas, bancos de extracción, gatos, elevadores, fundición a presión, moldes de plástico, soldadura, minería de carbón, máquinas reductoras de tubos, máquinas de prensa de rollos de papel, pilas de calendario, operaciones de trabajo de metal, montacargas y automóviles.

Un aceite o fluido hidráulico según la invención puede comprender uno o más de los aditivos adicionales descritos en la presente memoria.

La composición lubricante de la presente invención puede adaptarse para usarse como fluido para trabajar metales.

10 Preferiblemente, la composición lubricante es un fluido para trabajar el metal y el aditivo reductor de fricción está presente en el intervalo de 1 a 20% en peso.

Para fluidos para trabajar metales, el aditivo reductor de fricción puede estar presente en niveles de al menos 2% en peso, preferiblemente al menos 3% en peso, más preferiblemente al menos 5% en peso. El aditivo reductor de fricción puede estar presente en niveles de hasta 15% en peso, preferiblemente hasta 10% en peso.

El fluido para trabajar metales puede tener una viscosidad de al menos ISO 10, preferiblemente al menos ISO 100.

15 Las operaciones de trabajar metales incluyen, por ejemplo, laminado, forjado, prensado en caliente, corte, doblado, estampado, estirado, corte, punzonado, hilado y similares, y generalmente emplean un lubricante para facilitar la operación. Los fluidos para trabajar el metal generalmente mejoran estas operaciones, ya que pueden proporcionar películas de fricción controlada o deslizamiento entre las superficies metálicas que interactúan y, por lo tanto, reducen la potencia total requerida para las operaciones, y evitan que se peguen y disminuyan el desgaste de los troqueles, brocas de corte y similares. A veces se espera que el lubricante ayude a transferir el calor lejos de un punto de contacto de trabajar metales en particular.

20 Los fluidos para trabajar metales a menudo comprenden un fluido portador y uno o más aditivos. El fluido portador imparte cierta lubricidad general a la superficie metálica y porta/entrega los aditivos especiales a las superficies metálicas. Además, el fluido de trabajo de metales puede proporcionar una película residual en la parte metálica, añadiendo así una propiedad deseada al metal que se procesa. Los aditivos pueden impartir una variedad de propiedades que incluyen la reducción de la fricción más allá de la lubricación con película hidrodinámica, protección contra la corrosión del metal, presión extrema o efectos antidesgaste. El fluido portador puede ser un material base.

25 Los fluidos portadores incluyen varios destilados de petróleo que incluyen los materiales base del grupo I al V del Instituto Americano del Petróleo. Los aditivos pueden existir dentro del fluido portador en una variedad de formas que incluyen materiales disueltos, dispersados y parcialmente solubles. Parte del fluido de trabajo del metal puede perderse o depositarse en la superficie del metal durante el proceso de trabajo; o puede perderse en el medio ambiente como derrames, aerosoles, etc.; y puede ser reciclable si el fluido portador y los aditivos no se han degradado significativamente durante el uso. Debido a la entrada de un porcentaje del fluido de trabajo de metales en bienes de proceso y corrientes de procesos industriales, es deseable si los componentes del fluido de trabajo de metales son finalmente biodegradables y presentan poco riesgo de bioacumulación para el medio ambiente

30 El fluido para trabajar metales puede comprender hasta 90% en peso de material base, más preferiblemente hasta 80% en peso.

40 Un fluido para trabajar metales según la invención puede comprender uno o más de los aditivos adicionales descritos en la presente memoria. El fluido para trabajar metales puede comprender al menos 10% en peso de aditivos adicionales.

El aditivo reductor de fricción puede reducir el coeficiente de fricción de la composición lubricante no acuosa cuando se mide usando una mini máquina de tracción, en comparación con una composición lubricante equivalente que no comprende aditivo reductor de fricción. El coeficiente de fricción puede ser un coeficiente cinético de fricción.

45 El coeficiente de fricción puede reducirse en el intervalo de temperatura de 0 °C a 200 °C, preferiblemente en el intervalo de 20 °C a 180 °C, más preferiblemente en el intervalo de 40 °C a 150 °C, incluso más preferiblemente en el intervalo 100 °C a 150 °C.

El coeficiente de fricción puede reducirse cuando se mide a 0,01 m/s y/o a 0,02 m/s.

50 El coeficiente de fricción puede reducirse al menos 10% en comparación con una composición lubricante equivalente que no comprende aditivo reductor de fricción, preferiblemente reducirse al menos 20%, más preferiblemente reducirse al menos 30%, especialmente preferiblemente reducirse al menos 40%.

Preferiblemente, el aditivo reductor de fricción es operable para reducir el coeficiente cinético de fricción de la composición lubricante a 40 °C a 150 °C cuando se mide por una máquina de mini tracción a 0,01 m/s y 0,02 m/s en al menos 20% en comparación con una composición lubricante equivalente que no comprende aditivo reductor de fricción.

Preferiblemente, el aditivo reductor de fricción es operable para reducir el coeficiente cinético de fricción de la composición lubricante a 100 °C cuando se mide por una mini máquina de tracción a 0,01 m/s y 0,02 m/s en al menos un 20%, más preferiblemente a al menos 30%, incluso más preferiblemente al menos 40% en comparación con una composición lubricante equivalente que no comprende aditivo reductor de fricción.

5 El aditivo reductor de fricción puede reducir la cantidad de torsión requerida para cortar un hilo en un orificio previamente perforado en una barra de metal cuando se usa la composición lubricante no acuosa (con la torsión medida, por ejemplo, usando una máquina de impactos) a una composición lubricante equivalente que no comprende aditivo reductor de fricción. La máquina de impactos puede ser una máquina Microtap II suministrada por Microtap USA, Inc. La torsión requerida para cortar un hilo en la barra de metal puede reducirse en al menos 10%. La barra de metal puede estar hecha de acero templado o aluminio 6061. Preferiblemente, la cantidad de torsión requerida para cortar una rosca en un agujero pretaladrado en una barra de metal, medida con una máquina de impactos Microtap II con la composición lubricante no acuosa es reducido en al menos 10% en comparación con una composición lubricante equivalente que no comprende copolímero en bloque.

10 Visto desde otro aspecto, la presente invención proporciona una composición lubricante no acuosa que consiste esencialmente en, que consiste preferiblemente en:

un material base;

al menos 0,02% en peso de un aditivo reductor de fricción que comprende un copolímero en bloque de al menos un bloque A que es un residuo de oligo- o poliéster de un ácido hidroxicarboxílico y al menos un bloque B que es un residuo de un polialquilenglicol; y

20 al menos un aditivo adicional.

El aditivo reductor de fricción puede consistir esencialmente o ser el copolímero en bloque.

El o cada aditivo adicional puede seleccionarse de los aditivos mencionados en la presente memoria. El o cada aditivo adicional puede ser no acuoso.

25 Visto desde otro aspecto adicional, la presente invención proporciona el uso de un copolímero en bloque de al menos un bloque A que es un residuo de oligo- o poliéster de un ácido hidroxicarboxílico y al menos un bloque B que es un residuo de un polialquilenglicol para reducir el coeficiente cinético de fricción en una composición lubricante no acuosa cuando se compara con una composición lubricante equivalente que no comprende copolímero en bloque.

El copolímero en bloque puede ser como se define en la presente memoria.

30 El coeficiente de fricción de la composición lubricante no acuosa puede reducirse como se define en la presente memoria cuando se compara con una composición lubricante equivalente que no comprende copolímero en bloque.

La composición lubricante no acuosa puede ser un aceite de motor. La composición lubricante no acuosa puede ser un aceite o fluido hidráulico. La composición lubricante no acuosa puede ser un aceite para engranajes. La composición lubricante no acuosa puede ser un fluido para trabajar metales.

35 Visto desde otro aspecto adicional, la presente invención proporciona un método para reducir la fricción en un sistema mediante la adición de una composición lubricante no acuosa como se define en la presente memoria al sistema.

Todas las características descritas en la presente memoria pueden combinarse con cualquiera de los aspectos anteriores de la invención, en cualquier combinación.

### Ejemplos

40 La presente invención se describirá ahora adicionalmente a modo de ejemplo solo con referencia a los siguientes ejemplos. Todas las partes y porcentajes se dan en peso a menos que se indique lo contrario.

Se entenderá que todas los ensayos y propiedades físicas enumerados se han determinado a presión atmosférica y temperatura ambiente (es decir, aproximadamente 20 °C), a menos que se indique lo contrario en la presente memoria, o que se indique lo contrario en los métodos y procedimientos de ensayo mencionados.

Ejemplo 1 - Preparación del copolímero en bloque I

45 Se cargó un matraz equipado con un condensador de destilación y un agitador de cabeza con 73 g de polietilenglicol con un peso molecular de aproximadamente 1500 (PEG 1500) y 146 g de PEG 4000. El matraz se calentó a 85-90 °C con agitación y se roció con nitrógeno para mantener la mezcla de reacción bajo un flujo de nitrógeno. A continuación, se cargaron 450 g de ácido 12-hidroxiesteárico en el matraz. Una vez que se había cargado el ácido 12-hidroxiesteárico, se añadieron 1,4 g de catalizador de tetrabutyl titanato (TBT). La temperatura de la mezcla de reacción se aumentó a 222 °C y el índice de acidez de la mezcla se controló cada hora. Una vez que el índice de acidez alcanzó 50 10 mg de KOH/g o menos, la reacción se detuvo. El producto de reacción fue un copolímero en bloque de

polihidroxiestearato (A) - polietilenglicol (B) - polihidroxiestearato (A). El copolímero en bloque tenía un valor de HLB de aproximadamente 8, medido experimentalmente mediante la comparación de su solubilidad en agua frente a composiciones de HLB conocido.

5 El copolímero en bloque producido por este ejemplo se denominará copolímero en bloque I. El peso molecular promedio en número del copolímero en bloque I se determinó usando cromatografía de permeación en gel (GPC) como sigue.

10 Se prepararon muestras de copolímero en bloque I a una concentración de aproximadamente 10 mg/ml usando THF como disolvente. Se disolvieron aproximadamente 100 mg de muestra en 10 ml de eluyente. La disolución se dejó durante 24 horas a temperatura ambiente para que se disolviera completamente y después se filtró a través de un filtro de PTFE de 0,2 µm antes de la inyección en la columna GPC. Las muestras se analizaron utilizando las condiciones que se enumeran a continuación. Las muestras se inyectaron mediante inyección automática de muestra. La captura de datos y el posterior análisis de datos se llevaron a cabo utilizando el software "Omnisec" de Viscotek. Cada muestra se inyectó por duplicado.

15	Instrumento	Viscotek GPC Max
	Columnas	Columnas 3*30cm Plgel 100A, 1000A y 10,000 GPC
	Eluyente	THF + 1% TEA
	Tasa de flujo	0,8ml/min
	Detección	RI (índice de refracción)
	Temperatura	40 °C

20 El sistema GPC se calibró utilizando un método convencional de calibración contra una serie de patrones de poliestireno lineales. Estos estándares cubrieron el intervalo de aproximadamente 150 a 450000 daltons. Las columnas GPC seleccionadas para este análisis tienen una respuesta lineal de hasta aproximadamente 600000 daltons.

El peso molecular promedio en número medido como anteriormente para el copolímero en bloque I estaba en el intervalo de 3500 a 4100, con un valor promedio de aproximadamente 3825.

25 Ejemplo 2 - Preparación del copolímero en bloque II (para referencia)

30 Se cargó un matraz equipado con un condensador de destilación y un agitador de cabeza con 219 g de PEG 1500 y se calentó a 85-90 °C con agitación y se roció de nitrógeno. A continuación, se cargaron 450 g de ácido 12-hidroxiesteárico en el matraz. Una vez que se había cargado el ácido 12-hidroxiesteárico, se añadieron 1,4 g de catalizador TBT (titanato de tetrabutilo). La temperatura de la mezcla de reacción se aumentó a 222 °C y el valor ácido de la mezcla se controló cada hora. Una vez que el índice de acidez alcanzó 10 mg de KOH/g o menos, la reacción se detuvo. El producto de reacción fue un copolímero en bloque de polihidroxiestearato (A) - polietilenglicol (B) - polihidroxiestearato (A). Los residuos de polihidroxiestearato contienen cada uno aproximadamente 6 residuos ácidos, que corresponden a un peso molecular para cada bloque A de aproximadamente 1800. El copolímero en bloque tenía un valor de HLB de aproximadamente 6, medido experimentalmente mediante la comparación de su solubilidad en agua frente a composiciones de HLB conocidas.

35 El copolímero en bloque producido por este ejemplo se denominará copolímero en bloque II. Se determinó el peso molecular promedio en número del copolímero en bloque II usando cromatografía de permeación en gel (GPC) como se describe anteriormente para el ejemplo 1.

40 El peso molecular promedio en número medido para el copolímero en bloque II estaba en el intervalo de 3700 a 3900, con un valor promedio de aproximadamente 3775.

Ejemplo 3 - Evaluación de la reducción del coeficiente de fricción en un aceite de motor por el copolímero en bloque I

45 El coeficiente de fricción de una composición lubricante de aceite de motor de automóvil (sin aditivo reductor de fricción) que comprende 92% en peso de un material base del grupo IV (polialfaolefina Durasyn 166 de INEOS) y 8% en peso de un material base del grupo V (éster Priolube 3970 de Croda) se determinó a 100 °C y 150 °C usando una mini máquina de tracción (por sus siglas en inglés, MTM) con una bola de 1,91 cm (¾ pulgadas) en un disco liso.

50 La MTM fue suministrada por PCS Instruments de Londres, Reino Unido. El disco era acero para cojinetes endurecido AISI 52100 con un acabado de espejo (Ra <0,01 µm) y la bola era acero para cojinetes endurecido AISI 52100. La carga aplicada fue de 36 N (presión de contacto de 1 GPa) y la velocidad de rotación fue de 0,01 a 0,05 m/s. La MTM proporciona un método para definir la curva de Stribeck de un lubricante dado. La curva de Stribeck es un diagrama de fricción en relación con la viscosidad, la velocidad y la carga. La MTM es un sistema de medición de tracción de precisión controlado por ordenador. Las muestras de ensayo y la configuración se han diseñado de modo que se puedan alcanzar presiones, temperaturas y velocidades realistas sin requerir cargas, motores o estructuras muy

grandes. En la configuración utilizada en este ejemplo, las muestras de ensayo son una bola de acero de 19,05 mm (3/4 pulgadas) y un disco de acero de 46 mm de diámetro. Después se añaden aproximadamente 60 ml de la composición lubricante. La bola se carga contra la cara del disco y la bola y el disco se impulsan independientemente para crear un contacto mixto de rodadura/deslizamiento. La fuerza de fricción entre la bola y el disco se mide mediante un transductor de fuerza. Los sensores adicionales miden la carga aplicada, la temperatura del lubricante y (opcionalmente) la resistencia de contacto eléctrico entre las muestras y el desgaste relativo entre ellas.

La composición lubricante se calentó a 40 °C y después se ejecutó durante 15 minutos a 0,03 m/s una vez que se alcanzó la temperatura. Una representación gráfica de la curva de Stribeck se logra midiendo el coeficiente de fricción con la velocidad (reduciendo la velocidad de 2,0 m/s a 0,01 m/s), la representación gráfica de la curva de Stribeck se repite 2 veces más. La composición lubricante se calentó después a 100 °C y después a 150 °C y se completaron 3 representaciones gráficas de las curvas de Stribeck a cada temperatura.

El método anterior se repitió después con la adición de 0,5% en peso del copolímero en bloque I del ejemplo 1 a la composición lubricante. Los resultados a 0,01 m/s y 0,02 m/s de estos ensayos se dan en la tabla 2 a continuación.

A modo de comparación, también se proporcionan los resultados de la adición de 0,5% en peso de los aditivos reductores de fricción conocidos monooleato de glicerol y oleilamida a la composición lubricante. Se puede ver que el copolímero en bloque I funciona mejor (proporciona un coeficiente de fricción más bajo) que el monooleato de glicerol y la oleilamida.

Tabla 2: Efecto de la adición de aditivos reductores de fricción en el coeficiente de fricción del aceite de motor

	Aditivo reductor de fricción	No presente	0,5% en peso del copolímero en bloque del ejemplo 1	0,5% en peso del copolímero en bloque II del ejemplo 2	0,5% en peso de monooleato de glicerol (comparativo)	0,5% en peso de oleilamida (comparativo)
Velocidad (m/s)	Temperatura (°C)	Coeficiente de fricción	Coeficiente de fricción	Coeficiente de fricción	Coeficiente de fricción	Coeficiente de fricción
0,01	40	0,088	0,062	0,052	0,079	0,076
0,02	40	0,072	0,053	0,047	0,067	0,071
0,01	100	0,088	0,035	0,045	0,070	0,063
0,02	100	0,077	0,044	0,045	0,059	0,065
0,01	150	0,097	0,035	0,052	0,043	0,069
0,02	150	0,089	0,031	0,054	0,036	0,063

Se puede ver en la tabla 2 que a 40 °C, la adición de 0,5% en peso del copolímero en bloque I reduce el coeficiente de fricción en aproximadamente un 30% (0,062 en comparación con 0,088) a 0,01 m/s y aproximadamente 26% a 0,02 m/s en comparación con una composición lubricante sin el copolímero en bloque I. A 100 °C, la adición de 0,5% en peso del copolímero en bloque I reduce el coeficiente de fricción en aproximadamente 50% a 0,01 m/s y en aproximadamente un 55% a 0,02 m/s. A 150 °C, la adición de 0,5% en peso del copolímero en bloque I reduce el coeficiente de fricción en aproximadamente un 64% a 0,01 m/s y en aproximadamente un 65% a 0,02 m/s.

La adición de 0,5% en peso del copolímero en bloque II también muestra una reducción en el coeficiente de fricción en comparación con la composición lubricante sin aditivo reductor de fricción presente. También reduce el coeficiente de fricción en comparación con oleilamida a 40 °C, 100 °C y 150 °C. Cuando se compara el copolímero en bloque II con el copolímero en bloque I, se puede ver que la reducción de fricción proporcionada por el copolímero en bloque II es mayor a 40 °C, pero que la reducción de fricción proporcionada por el copolímero en bloque I es mayor a 100 °C y 150 °C. Sin estar limitado por la teoría, se cree que el valor de HLB del copolímero en bloque I (aproximadamente 8) puede estar relacionado con su rendimiento mejorado a 100 °C y 150 °C en comparación con el valor de HLB del copolímero en bloque II (HLB de aproximadamente 6).

Ejemplo 4 - Evaluación de la reducción del coeficiente de fricción en un fluido hidráulico por el copolímero en bloque I

El procedimiento experimental para el ejemplo 3 se repitió para una composición lubricante de fluido hidráulico. Se ensayaron las composiciones de fluido hidráulico A y B y se compararon los resultados.

La composición de fluido hidráulico A comprende el 99,15% en peso de un material base del grupo II (Catenex T129) y el 0,85% en peso del paquete de aditivos disponible comercialmente Additin RC 9207 de Rhein Chemie Rheinau GmbH, Alemania.

La composición B comprende una cantidad de composición A con 1% en peso de copolímero en bloque I añadido.

Los resultados de estos ensayos se dan en la tabla 3 a continuación.

Tabla 3: Efecto de la adición del copolímero en bloque I sobre el coeficiente de fricción del fluido hidráulico

Velocidad (m/s)	Temperatura (°C)	Coeficiente de fricción de la composición de fluido hidráulico A (sin copolímero en bloque I)	Coeficiente de fricción de la composición de fluido hidráulico B (que incluye 1% en peso del copolímero en bloque I del ejemplo 1)	Reducción relativa del coeficiente de fricción en la composición B en comparación con la composición A
0,01	100	0,099	0,040	60%
0,02	100	0,085	0,035	59%
0,01	150	0,100	0,017	83%
0,02	150	0,093	0,013	86%

5 Se puede ver en la tabla 3 que el copolímero en bloque I reduce el coeficiente de fricción en la composición B en todas las condiciones ensayadas.

Ejemplo 5 - Evaluación de la reducción de la marca de desgaste en un ensayo de desgaste de cuatro bolas mediante la adición del copolímero en bloque I

10 El ensayo de desgaste de cuatro bolas es un ensayo estandarizado y se describe en ASTM D4172. Se usó un aparato para ensayos de lubricante de 4 bolas Seta-Shell disponible de Stanhope-Seta de Surrey, Reino Unido, para realizar el ensayo de desgaste de cuatro bolas según ASTM D4172. En el ensayo de desgaste de cuatro bolas, una bola de acero se gira bajo carga contra tres bolas de acero estacionarias en una olla que contiene el lubricante de muestra. Los diámetros de las marcas de desgaste que ocurren en las bolas estacionarias se miden después de completar el ensayo. Para una carga dada, cuanto menor es el diámetro de la marca de desgaste, mejores son las propiedades de carga del fluido.

15 Se ensayaron las composiciones C y D y se compararon los resultados. La composición C era Catenex S321, un material base del grupo I disponible de Shell. La composición D fue 5% en peso del copolímero en bloque I añadido a la composición C y después diluido con polialfaolefina Durasyn 162 de INEOS para tener la misma viscosidad que la composición C, de modo que C y D cumplan con ISO 22.

Los resultados se dan en la tabla 4 a continuación

20 Tabla 4: Reducción de la marca de desgaste mediante el ensayo de cuatro bolas

Marca de desgaste para la composición C (mm)	Marca de desgaste para la composición D (mm)	Reducción relativa de la marca de desgaste para la composición D en comparación con la composición C
0,72	0,52	28%

Se puede ver en la tabla 4 que el copolímero en bloque I reduce el desgaste en la composición D.

Ejemplo 6 – Ensayo de micro impactos del copolímero en bloque I con respecto a los fluidos para trabajar metales

25 Se utiliza una máquina de impactos de roscas Microtap II suministrada por Microtap USA, Inc. para medir la torsión de impactos de los fluidos para trabajar metales. La máquina Microtap II corta roscas en agujeros pretaladrados en un conjunto seleccionado de parámetros operativos. Los ensayos se realizaron en barras de metal de 50 mm x 200 mm x 8 mm con agujeros de 3,7 mm de diámetro. Fueron suministrados por la compañía Robert Speck Ltd. Se ensayaron dos materiales de barras de metal: acero templado y aluminio 6061.

Para este ejemplo, se utilizaron los siguientes parámetros:

30 Se añade 1 ml de fluido para trabajar metales (composición lubricante) a la máquina Microtap II usando una micro pipeta

Temperatura ambiente

6,0 mm profundidad de agujero

Impactos de conformación de 4 mm

Torsión máxima establecida a 200 Ncm

Velocidad de corte 1000 rpm

Después de aplicar el fluido para trabajar metales, se roscaron los orificios y se registró la cantidad de torsión requerida.

- 5 Si una composición lubricante no es adecuada para permitir que la rosca se forme dentro de la torsión máxima establecida de 200 Ncm, la máquina realiza múltiples intentos y después los declara como fallidos.

Los resultados se dan en la tabla 5 a continuación.

Tabla 5: Resultados del ensayo de micro impactos

	Catenex S321 (Composición C)	Catenex S321 + 5% en peso del copolímero en bloque I (Composición D)	Catenex S321 + 10% en peso del copolímero en bloque I (Composición E)
Acero templado - Tensión requerida (Ncm)	Fallo (se requieren más de 200 Ncm de tensión)	198	180
Aluminio 6061 - Tensión requerida (Ncm)	62	39	48

- 10 Usando acero templado, el ensayo de referencia del 100% en peso de Catenex S321 (Gpl) falló. Con la adición de 5% en peso del copolímero en bloque I (viscosidad controlada a ISO 22) la tensión fue de 198 Ncm. Con la adición de 10% en peso del copolímero en bloque I, la tensión fue de 180 Ncm.

Usando aluminio 6061, el ensayo de referencia del 100% en peso de Catenex S321 (Gpl) tuvo una torsión de 62 Ncm. Con la adición de 5% en peso del copolímero en bloque I (viscosidad controlada a ISO 22) la tensión fue de 39 Ncm.

- 15 Con la adición de 10% en peso del copolímero en bloque I, la tensión fue de 48 Ncm.

Ejemplo 7 - Ensayo Reichert de prevención de desgaste del copolímero en bloque I

- Se usó una máquina de ensayo Reichert proporcionada por Anton Parr de Dahlewitz, Alemania, para ensayar la prevención del desgaste. En la máquina de ensayo Reichart, un cilindro rígidamente sujeto se presiona contra un anillo deslizante giratorio. Esto implica rotar un rodamiento de rodillos sobre una distancia conocida (100 m) con una carga de 1,5 kg a temperatura ambiente. Debe asegurarse que el fluido que fluye hacia el punto de contacto (punto de desgaste por fricción) entre el cilindro de ensayo y el anillo de ensayo sea siempre suficiente. Después del ensayo, aparecen áreas abrasivas (marcas de desgaste elípticas) en el cilindro de ensayo. Las dimensiones de estas marcas de desgaste dependen de la capacidad de carga del fluido de ensayo y del rendimiento A/W. Cuanto mayor sea la capacidad de carga (rendimiento A/W), menor será la marca de desgaste después de cierto tiempo de funcionamiento o distancia precisa.

Para este ejemplo, se utilizaron los siguientes parámetros:

Se colocaron un anillo y un rodillo de acero endurecido en la máquina de ensayo Reichert

El anillo se rotó a 1000 rpm.

La carga aplicada fue de 294 N

- 30 El anillo y el rollo se limpian y aseguran en su lugar. Se añaden aproximadamente 25 ml de la composición lubricante al depósito de ensayo. Se aplica la carga y se inicia el ensayo y se ejecuta a una distancia de deslizamiento de 100 m. Después se calcula el área de desgaste promedio de la marca.

- 35 El área de la marca de desgaste de la composición de referencia C que comprende Catenex S321 (grupo I) fue de 35 mm<sup>2</sup>. La composición E que comprende la composición C con la adición de 10% en peso de copolímero en bloque I produjo un área de marca de desgaste de 25 mm<sup>2</sup>. Por lo tanto, el área de la marca de desgaste producida por la composición E se redujo en un 29% en comparación con la composición C.

Debe entenderse que la invención no se limita a los detalles de las realizaciones anteriores, que se describen solo a modo de ejemplo. Muchas variaciones son posibles.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición lubricante no acuosa que comprende:  
un material base; y  
al menos 0,02% en peso de un aditivo reductor de fricción que consiste esencialmente en un copolímero en bloque de al menos un bloque A que es un residuo de oligo- o poliéster de un ácido hidroxicarboxílico y al menos un bloque B que es un residuo de un polialquilenglicol,  
y en donde el copolímero en bloque tiene un valor de HLB de al menos 6,5.
2. Una composición lubricante no acuosa según la reivindicación 1, en donde el ácido hidroxicarboxílico es un ácido hidroxiesteárico.
3. Una composición lubricante no acuosa según la reivindicación 1 o 2, en donde el polialquilenglicol es un polietilenglicol.
4. Una composición lubricante no acuosa según la reivindicación 1, 2 o 3, en donde el peso molecular promedio en número del bloque A está en el intervalo de 1000 a 2500.
5. Una composición lubricante no acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el peso molecular promedio en número del bloque B está en el intervalo de 400 a 4600.
6. Una composición lubricante no acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el peso molecular promedio en número del copolímero en bloque está en el intervalo de 3000 a 5000.
7. Una composición lubricante no acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el copolímero en bloque tiene la estructura AB o ABA.
8. Una composición lubricante no acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el material base se selecciona del grupo que consiste en un aceite base API del grupo I, II, III, IV, V o mezclas de los mismos.
9. Una composición lubricante no acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la composición lubricante es un aceite de motor y el aditivo reductor de fricción está presente en el intervalo de 0,1 a 10% en peso.
10. Una composición lubricante no acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la composición lubricante es un aceite o fluido hidráulico y el aditivo reductor de fricción está presente en el intervalo de 0,1 a 10% en peso.
11. Una composición lubricante no acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la composición lubricante es un aceite para engranajes y el aditivo reductor de fricción está presente en el intervalo de 0,1 a 10% en peso.
12. Una composición lubricante no acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la composición lubricante es un fluido para trabajar metales y el aditivo reductor de fricción está presente en el intervalo de 1 a 20% en peso.
13. El uso de un copolímero en bloque de al menos un bloque A que es un residuo de oligo- o poliéster de un ácido hidroxicarboxílico y al menos un bloque B que es un residuo de un polialquilenglicol en donde el copolímero en bloque tiene un valor de HLB de al menos 6,5 para reducir el coeficiente cinético de fricción en una composición lubricante no acuosa cuando se compara con una composición lubricante equivalente que no comprende copolímero en bloque.
14. El uso según la reivindicación 13, en donde el copolímero en bloque es como se define en cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7.
15. El uso según la reivindicación 13 o 14 en donde el coeficiente cinético de fricción de la composición lubricante no acuosa a 40 °C a 150 °C cuando se mide por una máquina de mini tracción a 0,01 m/s y 0,02 m/s se reduce en al menos un 20% en comparación con una composición lubricante equivalente que no comprende copolímero en bloque.
16. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, en donde la composición lubricante no acuosa es un aceite de motor.
17. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, en donde la composición lubricante no acuosa es un aceite o fluido hidráulico.
18. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, en donde la composición lubricante no acuosa es un aceite para engranajes.

19. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, en donde la composición lubricante no acuosa es un fluido para trabajar metales.

20. Un método para reducir la fricción en un sistema mediante la adición de una composición lubricante no acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 al sistema.