

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 985 405**

51 Int. Cl.:

C10N 20/00 (2006.01) **C10N 30/08** (2006.01)
C10N 20/02 (2006.01) **C10N 30/10** (2006.01)
C10N 30/02 (2006.01)
C10N 40/04 (2006.01)
C10M 169/04 (2006.01)
C08F 4/659 (2006.01)
C08F 210/06 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)
C10N 20/04 (2006.01)
C10N 70/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.03.2019** **PCT/JP2019/012999**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.10.2020** **WO20194544**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2019** **E 19920834 (9)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2024** **EP 3950893**

54 Título: **Composición de aceite lubricante para engranajes industriales y método para producir la misma**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.11.2024

73 Titular/es:
MITSUI CHEMICALS, INC. (100.0%)
2-1, Yaesu 2-chome, Chuo-ku
Tokyo 104-0028, JP

72 Inventor/es:
ABE SHOTA

74 Agente/Representante:
BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 985 405 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 de aceite lubricante para engranajes industriales y método para producir la misma

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición de aceite lubricante para engranajes industriales y a un método para producir la misma.

10 Antecedentes de la técnica

En comparación con los engranajes de automóviles, generalmente existe una tendencia a que los engranajes reductores y los engranajes de transmisión utilizados en maquinaria de equipos industriales, tales como máquinas herramienta y generadores de energía eólica, soporten cargas elevadas, por lo que a menudo ocurre que la fricción de los engranajes es un problema. Para proteger los engranajes, se aplica un aceite lubricante con mayor viscosidad y una formación de película de aceite más fácil en comparación con el aceite lubricante para automóviles. Además, para reducir el coste de mantenimiento en el que se incurre al cambiar el aceite lubricante, se necesita un aceite lubricante con excelente estabilidad a largo plazo (véase el documento no de patente 1).

20 Mientras tanto, a medida que avanza el calentamiento global, es una tarea urgente reducir las emisiones de dióxido de carbono, que es uno de los gases que contribuyen al efecto invernadero. En toda clase de campos industriales también se ha llegado a exigir la reducción del consumo de energía eléctrica. Para reducir la cantidad de consumo de energía eléctrica, es necesario reducir el par de agitación del aceite lubricante a bajas temperaturas hasta cerca de la temperatura de utilización, por lo que pueden considerarse medidas para reducir la viscosidad del aceite lubricante. Sin embargo, dado que la viscosidad también termina reduciéndose a altas temperaturas debido a la reducción de la viscosidad del aceite base, la formación de una película de aceite se vuelve difícil a altas temperaturas y, como resultado, existe la posibilidad de que no pueda expresarse un rendimiento suficiente de protección de los engranajes. Además, particularmente en regiones frías, es deseable que la viscosidad sea baja a bajas temperaturas, para reducir el par al arrancar los motores durante el invierno.

30 Para lograr un equilibrio entre el bajo par a bajas temperaturas y la formación de película de aceite a altas temperaturas, se han utilizado determinados tipos de polímeros solubles en bases de aceites lubricantes como agentes modificadores de la viscosidad (también denominados agentes mejoradores del índice de viscosidad), con el objetivo de reducir la dependencia de la temperatura de la viscosidad. Como tales agentes mejoradores de la viscosidad, en los últimos años se han utilizado ampliamente el polímero de α -olefina y el polibuteno (véanse los documentos de patente 1 y 2). Sin embargo, hubo problemas porque la estabilidad a la cizalladura del polímero de α -olefina no era suficiente y, por tanto, tenía una estabilidad a largo plazo inferior. Además, existía el problema de que el polibuteno tenía propiedades inferiores de viscosidad a temperatura, propiedades a baja temperatura y estabilidad de resistencia al calor.

40 Para mejorar esto, se llevó a cabo una investigación en la que se utilizó copolímero de etileno- α -olefina que tenía una viscosidad cinemática específica (viscosidad cinemática a 100 °C de 30 a 350 mm²/s). Sin embargo, había margen de mejora desde la perspectiva de encontrar un equilibrio entre un par bajo a baja temperatura y la formación de película de aceite a alta temperatura (véase el documento de patente 3).

45 El documento de patente 4 divulga una composición de aceite lubricante que contiene un aceite base lubricante específicos y un copolímero de etileno- α -olefina específico, donde esta composición tiene un equilibrio de estas propiedades, y que puede aplicarse de manera adecuada a los engranajes industriales.

50 Además, el documento de patente 5 describe un método para producir un copolímero al azar líquido de etileno y α -olefina, en el que se describe adicionalmente que este copolímero es útil como aceite lubricante.

Lista de referencias**55 Bibliografía de patentes**

Documento de patente 1: WO 2000/034420 A1

Documento de patente 2: JP H08-301939 A

60 Documento de patente 3: JP 2011-190377 A

Documento de patente 4: JP 2016-069406 A

65 Documento de patente 5: EP 2921509 A1

Bibliografía no de patentes

5 Documento no de patente 1: Illustrated guide to the introductory basics of industrial lubricating oil (2011); autor/editor: Departamento de lubricantes, 2ª sección de tecnología de lubricantes de Idemitsu Kosan Co Ltd, publicado por Nikkan Kogyo Shimbun, Ltd [The Daily Industrial News]

Sumario de la invención

10 **Problema técnico**

15 Sin embargo, había margen de mejora adicional en las composiciones de aceite lubricante convencionales, desde la perspectiva de proporcionar una composición de aceite lubricante para engranajes industriales que tenga propiedades de viscosidad térmica notablemente excelentes; concretamente, que tiene propiedades de retención de película de aceite a altas temperaturas y propiedades de viscosidad a baja temperatura, y que además tiene una excelente estabilidad térmica y a la oxidación.

Solución al problema

20 Los presentes inventores investigaron intensamente el desarrollo de una composición de aceite lubricante que tuviera un rendimiento excelente y, como resultado, descubrieron que el problema mencionado anteriormente puede resolverse con una composición de aceite lubricante que contiene, con un aceite base lubricante específico, un (co)polímero de etileno- α -olefina preparado por medio de un catalizador específico, y satisface condiciones específicas, llegando así a la perfección de la presente invención. La presente invención menciona específicamente el siguiente aspecto.

[1]

30 Una composición de aceite lubricante para engranajes industriales, que comprende del 10 al 90 % en masa de un aceite base lubricante (A) que tiene las propiedades de los puntos (A1) a (A3) a continuación, y

35 del 90 al 10 % en masa de un copolímero al azar líquido (B) de etileno y α -olefina, preparándose el copolímero al azar líquido (B) mediante el método (α) a continuación, en el que la cantidad total del aceite base lubricante (A) y el copolímero (B) es del 100 % en masa,

40 la composición de aceite lubricante para engranajes industriales que tiene las propiedades del punto (C1) a continuación.

(A1) El aceite base lubricante (A) tiene una viscosidad cinemática a 100 °C de 1 a 100 mm²/s.

(A2) El aceite base lubricante (A) tiene un índice de viscosidad de 100 o más.

45 (A3) El aceite base lubricante (A) tiene un punto de fluidez inicial de 0 °C o menor.

(C1) La composición de aceite lubricante para engranajes industriales tiene una viscosidad cinemática a 40 °C de 100 a 10.000 mm²/s.

50 (Método (α))

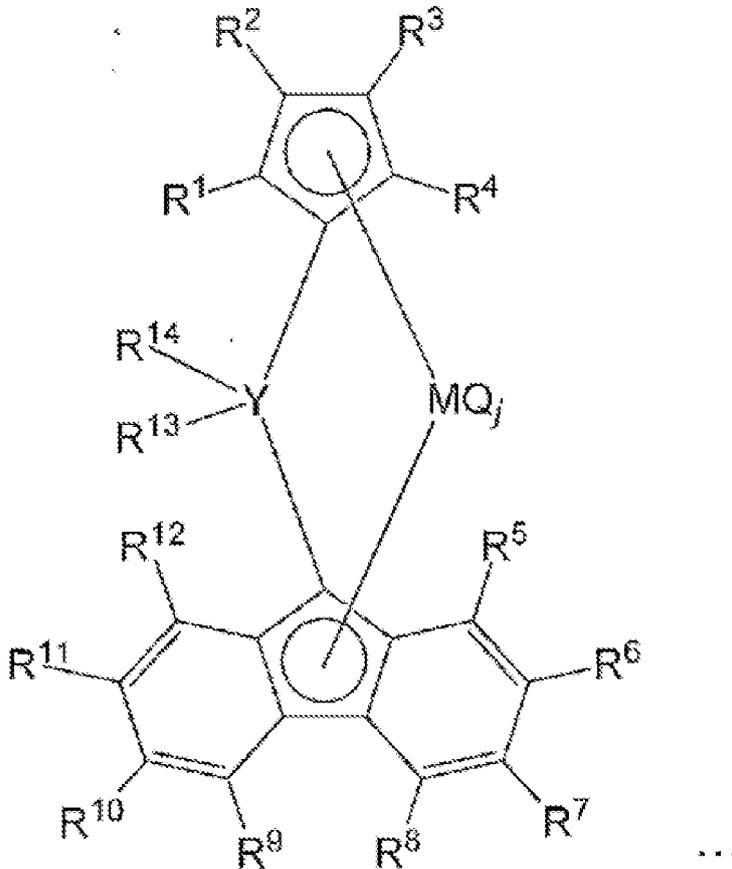
Un método (α) para preparar un copolímero al azar líquido de etileno y α -olefina, que comprende una etapa de llevar a cabo la polimerización en disolución de etileno y α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, bajo un sistema de catalizadores que comprende

55 (a) un compuesto de metalloceno en puente representado por la siguiente fórmula 1, y

(b) al menos un compuesto seleccionado de un grupo que consiste en

60 (i) un oxicompuerto de organoaluminio, y

(ii) un compuesto que reacciona con el compuesto de metalloceno en puente para formar un par iónico.



(Fórmula 1)

5 [En la fórmula 1, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁸, R⁹ y R¹² son respectiva e independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo o un grupo hidrocarburo que contiene silicio, y grupos adyacentes están conectados opcionalmente entre sí para formar una estructura de anillo, en la que R² o R³ unido en la posición 3 del grupo ciclopentadienilo es un grupo n-butilo,

10 R⁶ y R¹¹, que son iguales, son un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo o un grupo hidrocarburo que contiene silicio,

15 R⁷ y R¹⁰, que son iguales, son un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo o un grupo hidrocarburo que contiene silicio,

20 R⁶ y R⁷ están conectados opcionalmente a un hidrocarburo que tiene de 2 a 3 átomos de carbono para formar una estructura de anillo,

25 R¹¹ y R¹⁰ están conectados opcionalmente a un hidrocarburo que tiene de 2 a 3 átomos de carbono para formar una estructura de anillo,

30 R⁶, R⁷, R¹⁰ y R¹¹ no son un átomo de hidrógeno al mismo tiempo;

Y es un átomo de carbono o átomo de silicio;

R¹³ y R¹⁴ son independientemente un grupo arilo;

M es Ti, Zr o Hf;

Q es independientemente un halógeno, un grupo hidrocarburo, un ligando aniónico o un ligando neutro que puede coordinarse a un par solitario de electrones; y

j es un número entero de 1 a 4.]

[3]

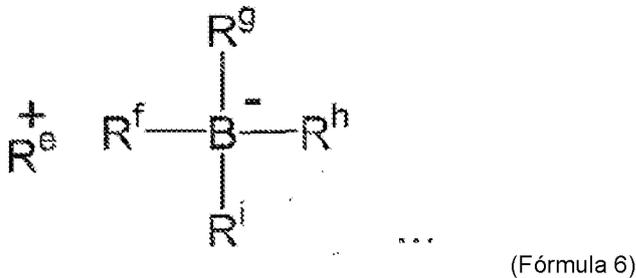
5 La composición de aceite lubricante para engranajes industriales del punto [1] mencionado anteriormente, en la que R^6 y R^{11} , que son iguales, son grupos hidrocarburo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

[6]

10 La composición de aceite lubricante para engranajes industriales de cualquiera de los puntos [1] a [3] mencionados anteriormente, en la que en el compuesto de metaloceno representado por la fórmula 1 anterior, los sustituyentes (R^6 y R^{11}) unidos en la posición 2 y la posición 7 del grupo fluorenilo son todos grupo terc-butilo.

[7]

15 La composición de aceite lubricante para engranajes industriales de cualquiera de los puntos [1] a [6] mencionados anteriormente, en la que el compuesto que reacciona con el compuesto de metaloceno en puente para formar un par iónico es un compuesto representado por la siguiente fórmula 6.



20 [En la fórmula 6, R^{e+} es H^+ , un catión carbenio, un catión oxonio, un catión amonio, un catión fosfonio, un catión cicloheptiltrienuilo o un catión ferrocenio que tiene un metal de transición, y R^f a R^i es cada uno independientemente un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.]

25 [8]

La composición de aceite lubricante para engranajes industriales del punto [7] mencionado anteriormente, en el que el catión amonio es un catión dimetilaniilinio.

30 [9]

La composición de aceite lubricante para engranajes industriales de los puntos [7] o [8] mencionados anteriormente, en el que el sistema de catalizadores comprende además un compuesto de organoaluminio seleccionado de un grupo que consiste en trimetilaluminio y triisobutilaluminio.

35 [10]

40 La composición de aceite lubricante para engranajes industriales, según cualquiera de los puntos [1] a [9] mencionados anteriormente, en la que el copolímero al azar líquido (B) tiene las propiedades de los puntos (B1) a (B5) a continuación,

(B1) el copolímero al azar líquido comprende del 40 al 60 % en moles de unidades de etileno y del 60 al 40 % en moles de unidades de α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono,

45 (B2) el copolímero al azar líquido tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 500 a 10.000 y una distribución de peso molecular (Mw/Mn, Mw es el peso molecular promedio en peso) de 3 o menos, tal como se mide mediante cromatografía de permeación en gel (GPC),

50 (B3) el copolímero al azar líquido tiene una viscosidad cinemática a 100 °C de 30 a 5.000 mm²/s,

(B4) el copolímero al azar líquido tiene un punto de fluidez inicial de 30 a -45 °C, y

(B5) el copolímero al azar líquido tiene un índice de bromo de 0,1 g/100 g o menos.

55 [11]

ES 2 985 405 T3

La composición de aceite lubricante para engranajes industriales según cualquiera de los puntos [1] a [10] mencionados anteriormente, que tiene una viscosidad cinemática a 40 °C de 250 a 5.000 mm²/s.

[12]

5 La composición de aceite lubricante para engranajes industriales según cualquiera de los puntos [1] a [11] mencionados anteriormente, en la que el aceite base lubricante (A) satisface además los puntos (A4) a (A6) a continuación.

10 (A4) El aceite base lubricante (A) tiene una viscosidad cinemática a 100 °C de 1 a 10 mm²/s.

(A5) El aceite base lubricante (A) tiene un índice de viscosidad de 110 o más.

15 (A6) El aceite base lubricante (A) tiene un punto de fluidez inicial de -10 °C o menor.

[13]

20 La composición de aceite lubricante para engranajes industriales según cualquiera de los puntos [1] a [12] mencionados anteriormente, en la que del 30 al 100 % en masa del aceite base lubricante (A) es un aceite mineral.

[14]

25 La composición de aceite lubricante para engranajes industriales según cualquiera de los puntos [1] a [13] mencionados anteriormente, en la que del 30 al 100 % en masa del aceite base lubricante (A) es un aceite sintético, y el aceite sintético es una poli- α -olefina (PAO) y/o un aceite de éster.

[15]

30 Un aceite para engranajes para generación de energía eólica, que consiste en la composición de aceite lubricante según cualquiera de los puntos [1] a [14] mencionados anteriormente.

[16]

35 Un aceite para engranajes para máquinas herramienta y máquinas de moldeo, que consiste en la composición de aceite lubricante según cualquiera de los puntos [1] a [14] mencionados anteriormente.

[17]

40 Un método para producir una composición de aceite lubricante para engranajes industriales, que comprende las etapas de:

preparar un copolímero al azar líquido (B) de etileno y α -olefina mediante el siguiente método (α); y

45 preparar una composición de aceite lubricante para engranajes industriales mezclando un aceite base lubricante (A) en una cantidad del 10 al 90 % en masa de la composición de aceite lubricante, teniendo el aceite base lubricante (A) las propiedades de los puntos (A1) a (A3) a continuación, y el copolímero al azar líquido (B) en una cantidad del 90 al 10 % en masa de la composición de aceite lubricante, en la que la cantidad total del aceite base lubricante (A) y el copolímero (B) es del 100 % en masa, teniendo la composición de aceite lubricante para engranajes industriales la propiedad del punto (C1) a continuación.

50 (A1) El aceite base lubricante (A) tiene una viscosidad cinemática a 100 °C de 1 a 100 mm²/s.

(A2) El aceite base lubricante (A) tiene un índice de viscosidad de 100 o más.

55 (A3) El aceite base lubricante (A) tiene un punto de fluidez inicial de 0 °C o menor.

(C1) La composición de aceite lubricante para engranajes industriales tiene una viscosidad cinemática a 40 °C de 100 a 10.000 mm²/s.

60 (Método (α))

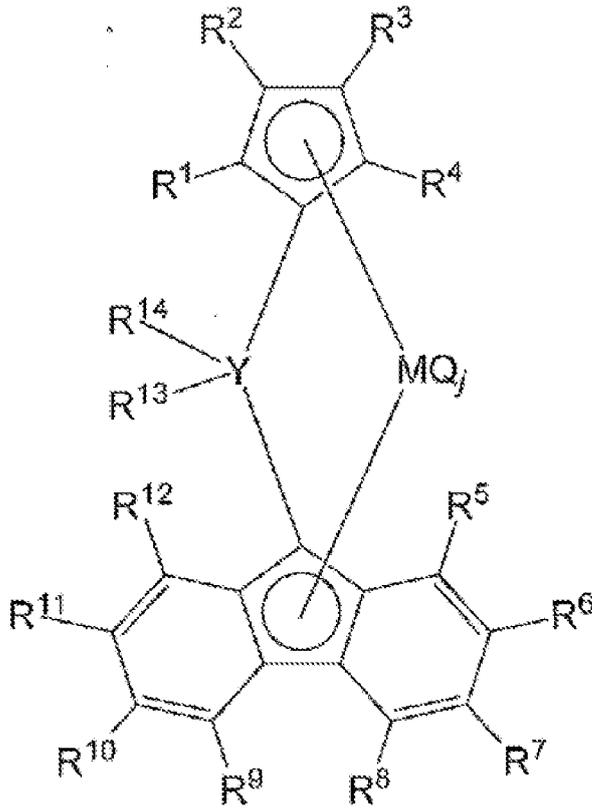
Un método (α) para preparar un copolímero al azar líquido de etileno y α -olefina, que comprende una etapa de llevar a cabo la polimerización en disolución de etileno y α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, bajo un sistema de catalizadores que comprende

65

(a) un compuesto de metaloceno en puente representado por la siguiente fórmula 1, y

(b) al menos un compuesto seleccionado de un grupo que consiste en

- 5 (i) un oxicompuesto de organoaluminio, y
 (ii) un compuesto que reacciona con el compuesto de metaloceno en puente para formar un par iónico.



(Fórmula 1)

- 10 [En la fórmula 1, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁹ y R¹² son respectiva e independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo o un grupo hidrocarburo que contiene silicio, y grupos adyacentes están conectados opcionalmente entre sí para formar una estructura de anillo, en la que R² o R³ unido en la posición 3 del grupo ciclopentadienilo es un grupo n-butilo,
- 15 R⁶ y R¹¹, que son iguales, son un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo o un grupo hidrocarburo que contiene silicio,
- 20 R⁷ y R¹⁰, que son iguales, son un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo o un grupo hidrocarburo que contiene silicio,
- R⁶ y R⁷ están conectados opcionalmente a un hidrocarburo que tiene de 2 a 3 átomos de carbono para formar una estructura de anillo,
- 25 R¹¹ y R¹⁰ están conectados opcionalmente a un hidrocarburo que tiene de 2 a 3 átomos de carbono para formar una estructura de anillo,
- R⁶, R⁷, R¹⁰ y R¹¹ no son un átomo de hidrógeno al mismo tiempo;
- 30 Y es un átomo de carbono o átomo de silicio;
- R¹³ y R¹⁴ son independientemente un grupo arilo;
- 35 M es Ti, Zr o Hf,
- Q es independientemente un halógeno, un grupo hidrocarburo, un ligando aniónico o un ligando neutro que puede

coordinarse a un par solitario de electrones; y

j es un número entero de 1 a 4.]

5 Efectos ventajosos de la invención

La composición de aceite lubricante de la presente invención tiene propiedades de viscosidad a alta temperatura; concretamente tiene propiedades de retención de película de aceite a altas temperaturas y excelentes propiedades de viscosidad a baja temperatura, y además tiene excelente estabilidad térmica y a la oxidación. La composición de aceite lubricante puede aplicarse preferiblemente a aceite para engranajes industriales, y particularmente a aceite para engranajes para generadores de energía eólica, o aceite para engranajes para máquinas herramienta y máquinas de moldeo.

Descripción de las realizaciones

La composición de aceite lubricante para engranajes industriales según la presente invención (a continuación en el presente documento, también denominado simplemente "composición de aceite lubricante") se explicará con detalle a continuación.

La composición de aceite lubricante para engranajes industriales según la presente invención comprende un aceite base lubricante (A), y un copolímero al azar líquido (B) de etileno y α -olefina preparado mediante el método (α) (también puede describirse en la presente memoria descriptiva como "copolímero de etileno- α -olefina (B)"), teniendo la composición de aceite lubricante una viscosidad cinemática a 40 °C en un intervalo específico.

< (A) Aceite base lubricante >

El aceite base lubricante (A) tiene las propiedades de los puntos (A1) a (A3) a continuación.

(A1) El aceite base lubricante tiene una viscosidad cinemática a 100 °C de 1 a 100 mm²/s

El valor de esta viscosidad cinemática es tal como se mide según el método descrito en la norma JIS K2283. La viscosidad cinemática a 100 °C del aceite base lubricante (A) es de 1 a 100 mm²/s, preferiblemente de 1 a 10 mm²/s, y más preferiblemente de 2 a 8 mm²/s. Con una viscosidad cinemática a 100 °C en este intervalo, la composición de aceite lubricante de la presente invención es excelente en cuanto a equilibrio entre las propiedades de volatilidad y de viscosidad a temperatura.

(A2) El aceite base lubricante tiene un índice de viscosidad de 100 o más

El valor de este índice de viscosidad es tal como se mide según el método descrito en la norma JIS K2283. El índice de viscosidad de aceite base lubricante (A) es de 100 o más, preferiblemente de 110 o más, y además preferiblemente de 120 o más. Con un índice de viscosidad en este intervalo, la composición de aceite lubricante de la presente invención tiene excelentes propiedades de viscosidad a temperatura.

(A3) El aceite base lubricante tiene un punto de fluidez inicial de 0 °C o menor

El valor de este punto de fluidez inicial es tal como se mide según el método descrito en la norma ASTM D97. El punto de fluidez inicial de aceite base lubricante (A) es de 0 °C o menor, preferiblemente de -10 °C o menos, más preferiblemente de -20 °C o menos, y además preferiblemente de -30 °C o menor. Con un punto de fluidez inicial en este intervalo, la composición de aceite lubricante de la presente invención tiene excelentes propiedades de viscosidad a baja temperatura.

En el aceite base lubricante usado en la presente invención, el rendimiento y la calidad tal como las propiedades de viscosidad, resistencia al calor y estabilidad a la oxidación, diferirán dependiendo de los procedimientos de producción y refinado etc. del aceite base lubricante. En general, el aceite base lubricante se clasifica ampliamente en un aceite mineral y un aceite sintético. Además, el API (Instituto Estadounidense del Petróleo) clasifica el aceite base lubricante en cinco tipos: grupo I, II, III, IV y V. Estas categorías del API se definen en la publicación del API 1509, 15ª edición, apéndice E, abril 2002, y son tal como se muestran en la tabla 1. El aceite base lubricante (A) puede ser o bien un aceite mineral o bien un aceite sintético, y puede ser cualquiera de los grupos I a V en las categorías del API. Los detalles se describen de la siguiente manera.

Tabla 1

Grupo	Tipo	Índice de viscosidad *1	de	Porción de hidrocarburo saturado *2 (% en volumen)	Porción de azufre *3 (% en peso)
-------	------	-------------------------	----	--	----------------------------------

ES 2 985 405 T3

I	Aceite mineral	de 80 a 120	<90	> 0,03
II	Aceite mineral	de 80 a 120	≥90	≤ 0,03
III	Aceite mineral	≥120	≥90	≤ 0,03
IV	Poli- α -olefina			
V	Material base lubricante distinto de los mencionados anteriormente			

*1: Medido según la norma ASTM D445 (JIS K2283)

*2: Medido según la norma ASTM D3238

5 *3: Medido según la norma ASTM D4294 (JIS K2541)

*4: Los aceites minerales cuya porción de hidrocarburo saturado sea menor del 90 % en volumen y la porción de azufre sea menor del 0,03 % en peso, o cuya porción de hidrocarburo saturado sea del 90 % en volumen o más y la porción de azufre supere el 0,03 % en peso, se incluyen en el grupo I.

10 < Aceite mineral >

El aceite mineral pertenece a los grupos I a III de las categorías del API mencionadas anteriormente.

15 La calidad del aceite mineral es tal como se menciona anteriormente, donde las respectivas calidades de aceite mineral mencionadas anteriormente pueden obtenerse dependiendo del método de refinación. Los ejemplos del aceite mineral incluyen específicamente: un aceite base lubricante, en el que una fracción de aceite lubricante obtenida mediante destilación a presión reducida de un residuo atmosférico que puede obtenerse mediante la destilación atmosférica de petróleo crudo, se refina mediante uno o más tratamientos tales como desasfaltado con disolventes, extracción con disolventes, hidrocrackeo, desparafinado con disolventes, hidrorefino; o un aceite base lubricante de aceite mineral isomerizado con cera.

20 Además, un aceite base de gas a líquidos (GTL) obtenido mediante el método de Fisher-Tropsch es un aceite base que también puede utilizarse adecuadamente como aceite mineral del grupo III. Tal aceite base de GTL también se maneja como aceite base lubricante del grupo III+, que se describen, por ejemplo, en los siguientes documentos de patente: EP0776959, EP0668342, WO97/21788, WO00/15736, WO00/14188, WO00/14187, WO00/14183, WO00/14179, WO00/08115, WO99/41332, EP1029029, WO01/18156 y WO01/57166.

30 < Aceite sintético >

El aceite sintético pertenece al grupo IV o el grupo V de las categorías del API mencionadas anteriormente.

35 Las poli- α -olefinas, que pertenecen al grupo IV, pueden obtenerse oligomerizando α -olefinas superiores con un catalizador de ácido tal como un catalizador de trifluoruro de boro o un catalizador de ácido crómico, tal como se describe en la patente estadounidense n.º 3.382.291, la patente estadounidense n.º 3.763.244, la patente estadounidense n.º 5.171.908, la patente estadounidense n.º 3.780.128, la patente estadounidense n.º 4.032.591, el documento JP H01-163136 A, la patente estadounidense n.º 4.967.032, y la patente estadounidense n.º 4.926.004. Las poli- α -olefinas también pueden obtenerse mediante procedimientos que usan un sistema de catalizadores que contiene un complejo de un metal de transición tal como zirconio, titanio o hafnio, que incluye un compuesto de metaloceno tal como se describe en los documentos de patente, JP S63-037102 A, JP2005-200447 A, JP2005-200448 A, JP2009-503147 A y JP2009-501836 A. De estos, puede utilizarse un oligómero de bajo peso molecular de al menos una olefina seleccionada de una olefina que tiene 6 o más átomos de carbono como poli- α -olefina. Si se utiliza una poli- α -olefina como aceite base lubricante (A), puede obtenerse una composición de aceite lubricante que tenga propiedades de viscosidad a temperatura, propiedades de viscosidad a baja temperatura, así como resistencia al calor notablemente excelentes.

45 Las poli- α -olefinas también están disponibles industrialmente, donde aquellas con una viscosidad cinemática a 100 °C de 2 mm²/s a 150 mm²/s están disponibles comercialmente. Entre estas, el uso de una poli- α -olefina de 2 a 100 mm²/s es preferible desde la perspectiva de obtener una composición de aceite lubricante con excelentes propiedades de viscosidad a temperatura. Los ejemplos incluyen la serie NEXBASE 2000 (fabricada por NESTE), Spectrasyn (fabricado por ExxonMobil Chemical), Durasyn (fabricado por INEOS Oligomers), y Synfluid (fabricado por Chevron Phillips Chemical).

Como el aceite sintético que pertenece al grupo V, los ejemplos incluyen alquilbencenos, alquilnaftalenos, oligómeros de isobutenos e hidruros de los mismos, parafinas, polioxialquilenglicol, dialquil difenil éter, polifenil éter y ésteres.

5 La mayoría de los alquilbencenos y alquilnaftalenos son habitualmente dialquilbenceno o dialquilnaftaleno cuya longitud de cadena alquílica tiene de 6 a 14 átomos de carbono, donde tales alquilbencenos o alquilnaftalenos se producen mediante la reacción de alquilación de Friedel-Crafts de benceno o naftaleno con olefina. En la producción de alquilbencenos o alquilnaftalenos, la olefina alquilada que va a utilizarse puede ser una olefina lineal o ramificada, o puede ser una combinación de estas. Estos procedimientos de producción se describen, por ejemplo, en la patente estadounidense 3.909.432.

Además, como éster, se prefieren ésteres de ácidos grasos desde la perspectiva de la compatibilidad con el copolímero de etileno- α -olefina (B).

15 Aunque no existen limitaciones particulares en los ésteres de ácidos grasos, los ejemplos incluyen ésteres de ácidos grasos que consisten únicamente en carbono, oxígeno o hidrógeno tal como se menciona a continuación, donde los ejemplos incluyen monoésteres preparados a partir de un ácido monobásico y alcohol; diésteres preparados a partir de ácido dibásico y alcohol, o de un diol con un ácido monobásico o una mezcla de ácidos; o poliolésteres preparados haciendo reaccionar un ácido monobásico o una mezcla de ácidos con un diol, triol (por ejemplo, trimetilolpropano), tetraol (por ejemplo, pentaeritritol), hexol (por ejemplo, dipentaeritritol), etc. Los ejemplos de estos ésteres incluyen glutarato de ditridecilo, adipato de di-2-etilhexilo, adipato de diisodecilo, adipato de ditridecilo, sebacato de di-2-etilhexilo, pelargonato de tridecilo, adipato de di-2-etilhexilo, azelato de di-2-etilhexilo, caprilato de trimetilolpropano, pelargonato de trimetilolpropano, triheptanoato de trimetilolpropano, hexanoato de pentaeritritol-2-etilo, pelargonato de pentaeritritol y tetraheptanoato de pentaeritritol.

25 Desde la perspectiva de la compatibilidad con el copolímero de etileno- α -olefina (B), se prefiere un alcohol que tiene dos o más grupos hidroxilo funcionales como resto de alcohol que constituye el éster, y se prefiere un ácido graso que tiene 8 o más átomos de carbono como resto de ácido graso. Sin embargo, un ácido graso que tiene 20 átomos de carbono o menos, que está fácilmente disponible industrialmente, es superior en cuanto al coste de fabricación del ácido graso. El efecto de la presente invención también se presenta de manera suficiente con el uso de un ácido graso que constituye un éster, o con el uso de un éster de ácido graso preparado por medio de dos o más mezclas de ácidos. Los ejemplos de ésteres de ácidos grasos incluyen más específicamente un triéster mixto de trimetilolpropano con ácido láurico y ácido esteárico, y adipato de diisodecilo, donde estos son preferibles en cuanto a compatibilidad de los componentes de hidrocarburos saturados tales como el copolímero de etileno- α -olefina (B), con estabilizadores tales como antioxidantes, agentes preventivos de la corrosión, agentes antidesgaste, agentes modificadores de la fricción, agentes reductores del punto de fluidez inicial, agentes anticorrosión y antiespumantes mencionados a continuación y que tienen un grupo polar.

40 Cuando se utiliza un aceite sintético, particularmente una poli- α -olefina como aceite base lubricante (A), es preferible que la composición de aceite lubricante de la presente invención contenga un éster de ácido graso en una cantidad del 5 al 20 % en masa con respecto al 100 % en masa de todo el peso de la composición de aceite lubricante. Al contener un éster de ácido graso del 5 % en masa o más, puede obtenerse una buena compatibilidad con el material de sellado de aceite lubricante tal como resinas y elastómeros en motores de combustión interna y maquinaria industrial de todos los tipos. Específicamente, puede suprimirse el material de sellado de aceite lubricante. Desde la perspectiva de la estabilidad a la oxidación o la resistencia al calor, la cantidad de éster es preferiblemente del 20 % en masa o menos. Cuando está contenido aceite mineral en la composición de aceite lubricante, no se requiere necesariamente un éster de ácido graso, porque el aceite mineral por sí mismo tiene un efecto de supresión del hinchamiento del agente de sellado de aceite lubricante.

50 En la composición de aceite lubricante de la presente invención, puede usarse solo un aceite sintético o un aceite mineral como aceite base lubricante (A), o puede usarse cualquier mezcla etc. de dos o más aceites lubricantes seleccionados del aceite sintético y el aceite mineral como aceite base lubricante (A).

< (B) Copolímero de etileno- α -olefina >

55 El copolímero de etileno- α -olefina (B) es un copolímero al azar líquido (B) de etileno y α -olefina preparado mediante el siguiente método (α).

(Método (α))

60 Un método (α) para preparar un copolímero al azar líquido de etileno y α -olefina, que comprende una etapa de llevar a cabo la polimerización en disolución de etileno y α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, bajo un sistema de catalizadores que contiene

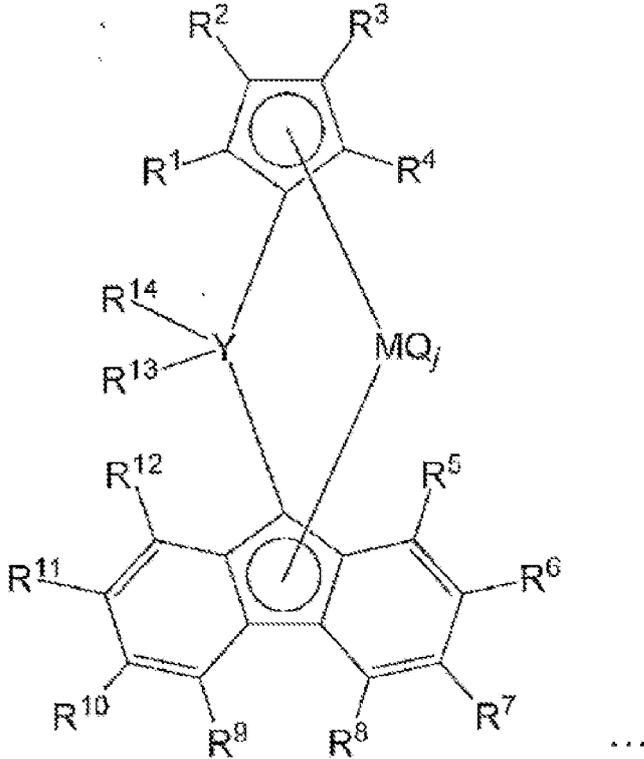
65 (a) un compuesto de metalloceno en puente representado por la siguiente fórmula 1, y

(b) al menos un compuesto seleccionado de un grupo que consiste en

(i) un oxicompuerto de organoaluminio, y

(ii) un compuesto que reacciona con el compuesto de metalloceno en puente para formar un par iónico.

5



(Fórmula 1)

10 [En la fórmula 1, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁸, R⁹ y R¹² son respectiva e independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo o un grupo hidrocarburo que contiene silicio, y grupos adyacentes están conectados opcionalmente entre sí para formar una estructura de anillo, en la que R² o R³ unido en la posición 3 del grupo ciclopentadienilo es un grupo n-butilo,

15 R⁶ y R¹¹, que son iguales, son un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo o un grupo hidrocarburo que contiene silicio,

R⁷ y R¹⁰, que son iguales, son un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo o un grupo hidrocarburo que contiene silicio,

20 R⁶ y R⁷ están conectados opcionalmente a un hidrocarburo que tiene de 2 a 3 átomos de carbono para formar una estructura de anillo,

25 R¹¹ y R¹⁰ están conectados opcionalmente a un hidrocarburo que tiene de 2 a 3 átomos de carbono para formar una estructura de anillo,

R⁶, R⁷, R¹⁰ y R¹¹ no son un átomo de hidrógeno al mismo tiempo;

Y es un átomo de carbono o átomo de silicio;

30 R¹³ y R¹⁴ son independientemente un grupo arilo;

M es Ti, Zr o Hf;

35 Q es independientemente un halógeno, un grupo hidrocarburo, un ligando aniónico o un ligando neutro que puede coordinarse a un par solitario de electrones; y

j es un número entero de 1 a 4.]

En este caso, el grupo hidrocarburo tiende de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 15 átomos, y más preferiblemente de 4 a 10 átomos de carbono, y significa por ejemplo un grupo alquilo, grupo arilo etc. El grupo arilo tiene de 6 a 20 átomos de carbono, y preferiblemente de 6 a 15 átomos de carbono.

Los ejemplos del grupo hidrocarburo que contiene silicio incluyen un grupo alquilo o arilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que contiene de 1 a 4 átomo de silicios, y en más detalle incluye un grupo trimetilsililo, un grupo terc-butildimetilsililo, un grupo trifenilsililo, etc.

En el compuesto de metaloceno representado por la fórmula 1, R^6 y R^{11} unidos a un grupo fluorenilo son iguales, R^7 y R^{10} son iguales, pero R^6 , R^7 , R^{10} y R^{11} no son un átomo de hidrógeno al mismo tiempo. En la polimerización en disolución a alta temperatura de poli- α -olefina, para mejorar la actividad de polimerización, preferiblemente ni R^6 ni R^{11} es un átomo de hidrógeno, y más preferiblemente ninguno de R^6 , R^7 , R^{10} y R^{11} es un átomo de hidrógeno. Por ejemplo, R^6 y R^{11} unidos en la posición 2 y la posición 7 del grupo fluorenilo son el mismo grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y preferiblemente son todos un grupo terc-butilo, y R^7 y R^{10} son el mismo grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y preferiblemente son todos un grupo terc-butilo.

La parte de cadena principal (parte de unión, Y) que conecta el grupo ciclopentadienilo y el grupo fluorenilo es una sección de reticulación de dos enlaces covalentes que comprende un átomo de carbono o un átomo de silicio, como sección estructural en puente que confiere rigidez estérica al compuesto de metaloceno en puente representado por la fórmula 1. El átomo de reticulación (Y) en la sección de reticulación tiene dos grupos arilo (R^{13} y R^{14}) que pueden ser iguales o diferentes. Por tanto, el grupo ciclopentadienilo y el grupo fluorenilo están unidos por la sección de reticulación de enlaces covalentes que contiene un grupo arilo. Los ejemplos del grupo arilo incluyen un grupo fenilo, un grupo naftilo, un grupo antraceno, y un grupo arilo sustituido (que se forma sustituyendo uno o más hidrógenos aromáticos (hidrógeno de tipo sp^2) de un grupo fenilo, un grupo naftilo o un grupo antraceno, con sustituyentes). Los ejemplos de sustituyentes en el grupo arilo incluyen un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo que contiene silicio que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un átomo de halógeno etc., y preferiblemente incluyen un grupo fenilo. En el compuesto de metaloceno en puente representado por la fórmula 1, preferiblemente R^{13} y R^{14} son iguales en vista de una producción fácil.

En el compuesto de metaloceno en puente representado por la fórmula 1, Q es preferiblemente un átomo de halógeno o un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. El átomo de halógeno incluye flúor, cloro, bromo o yodo. El grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono incluye metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1,1-dietilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1,1,2,2-tetrametilpropilo, sec-butilo, terc-butilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,1,3-trimetilbutilo, neopentilo, cicloheximetilo, ciclohexilo, 1-metil-1-ciclohexilo etc. Además, cuando j es un número entero de 2 o más, Q puede ser igual o diferente.

Ejemplos de tales compuestos de metaloceno en puentes (a) incluyen:

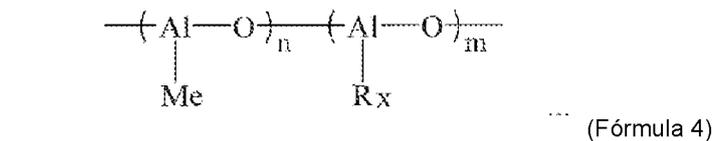
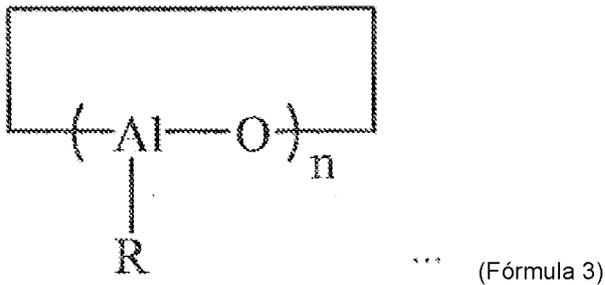
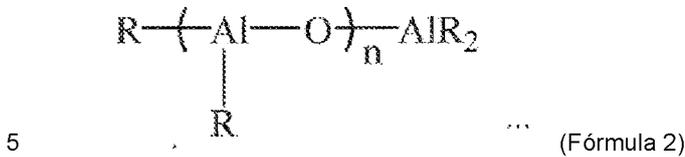
dicloruro de difenilmetilen[η^5 -(3-n-butilciclopentadienil)](η^5 -fluorenil)zirconio, dicloruro de difenilmetilen[η^5 -(3-n-butilciclopentadienil)](η^5 -(3,6-di-terc-butilfluorenil)zirconio, dicloruro de difenilmetilen[η^5 -(3-n-butilciclopentadienil)](2,7-di-terc-butilfluorenil)zirconio, dicloruro de difenilmetilen[η^5 -(3-n-butilciclopentadienil)](octametiloctahidrodibenzofluorenil)zirconio, dicloruro de difenilmetilen[η^5 -(3-n-butilciclopentadienil)](benzofluorenil)zirconio, dicloruro de difenilmetilen[η^5 -(3-n-butilciclopentadienil)](dibenzofluorenil)zirconio, dicloruro de difenilmetilen[η^5 -(3-n-butilciclopentadienil)](2,7-difenil-3,6-di-terc-butilfluorenil)zirconio, dicloruro de difenilmetilen[η^5 -(3-n-butilciclopentadienil)](η^5 -(2,7-dimetil-3,6-di-terc-butilo fluorenil)zirconio; y

dicloruro de di(p-tolil)metilen[η^5 -(3-n-butilciclopentadienil)](η^5 -fluorenil)zirconio, dicloruro de di(p-tolil)metilen[η^5 -(3-n-butilciclopentadienil)](η^5 -(3,6-di-terc-butilfluorenil)zirconio, dicloruro de di(p-tolil)metilen[η^5 -(3-n-butilciclopentadienil)](η^5 -(2,7-di-terc-butilfluorenil)zirconio, dicloruro de di(p-tolil)metilen[η^5 -(3-n-butilciclopentadienil)](octametiloctahidrodibenzofluorenil)zirconio, dicloruro de di(p-tolil)metilen[η^5 -(3-n-butilciclopentadienil)](benzofluorenil)zirconio, dicloruro de di(p-tolil)metilen[η^5 -(3-n-butilciclopentadienil)](dibenzofluorenil)zirconio, dicloruro de di(p-tolil)metilen[η^5 -(3-n-butilciclopentadienil)](2,7-difenil-3,6-di-terc-butilfluorenil)zirconio, dicloruro de di(p-tolil)metilen[η^5 -(3-n-butilciclopentadienil)] [η^5 -(2,7-dimetil-3,6-di-terc-butilfluorenil)zirconio.

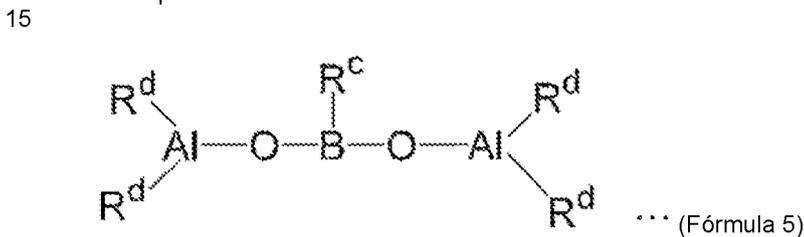
Aunque se ejemplifican compuestos cuyos átomos de zirconio se sustituyeron con átomos de hafnio, o compuestos cuyos ligandos de cloro se sustituyeron con grupos metilo etc. en estos compuestos, el compuesto de metaloceno en puente (a) no se limita a estos ejemplos.

Como oxicompuento de organoaluminio usado en el sistema de catalizadores en la presente invención, puede

usarse aluminoxano convencional. Por ejemplo, aluminoxano de tipo lineal o de anillo representado por las siguientes fórmulas 2 a 5. Una pequeña cantidad de compuesto orgánico de aluminio puede estar contenida en el oxicompuento de organoaluminio.



15 En las fórmulas 2 a 4, R es independientemente un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, R_x es independientemente un grupo hidrocarburo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, m y n son independientemente un número entero de 2 o más, preferiblemente de 3 o más, más preferiblemente de 10 a 70, y lo más preferiblemente de 10 a 50.



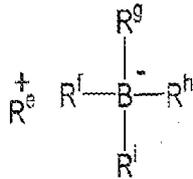
20 En la fórmula 5, R^c es un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y R^d es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

25 En la fórmula 2 o la fórmula 3, R es un grupo metilo (Me) del oxicompuento de organoaluminio que se denomina convencionalmente "metilaluminoxano".

25 El metilaluminoxano está fácilmente disponible y tiene alta actividad de polimerización y, por tanto, se usa comúnmente como activador en la polimerización de poliolefina. Sin embargo, el metilaluminoxano es difícil de disolver en un hidrocarburo saturado y, por tanto, se ha usado como disolución de hidrocarburo aromático tal como tolueno o benceno, lo que no es medioambientalmente deseable. Por tanto, en los últimos años, se ha desarrollado y usado un cuerpo flexible de metilaluminoxano representado por la fórmula 4 como un aluminoxano disuelto en el hidrocarburo saturado. El metilaluminoxano modificado representado por la fórmula 4 se prepara usando un trimetilaluminio y un alquilaluminio distinto del trimetilaluminio tal como se muestra en la patente estadounidense 4960878 y la patente estadounidense 5041584 y, por ejemplo, se prepara usando trimetilaluminio y triisobutilaluminio. El aluminoxano en el que R_x es un grupo isobutilo está disponible comercialmente con el nombre comercial de MMAO y TMAO, en forma de una disolución de hidrocarburo saturado. (Véase Tosoh Finechem Corporation, Tosoh Research & Technology Review, vol. 47, 55 (2003)).

35 Como (ii) el compuesto que reacciona con el compuesto de metaloceno en puente para formar un par iónico (a continuación en el presente documento denominado "compuesto iónico" según sea necesario) que está contenido en el presente sistema de catalizadores, puede usarse un ácido de Lewis, compuestos iónicos, borano, compuestos de borano y compuestos de carborano. Estos se describen en los documentos de patente, patente coreana n.º 10-551147 A, JP H01-501950 A, JP H03-179005 A, JP H03-179006 A, JP H03-207703 A, JP H03-207704 A, patente

estadounidense 5321106, etc. Si es necesario, pueden usarse heteropolicompuestos e isopolicompuestos, etc., y puede usarse el compuesto iónico divulgado en el documento JP 2004-51676 A. El compuesto iónico puede usarse solo o mezclando dos o más. Con más detalle, los ejemplos del ácido de Lewis incluyen el compuesto representado por BR_3 (R es fluoruro, grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono (grupo metilo, etc.), grupo arilo sustituido o no sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono. (grupo fenilo, etc.), y también incluye, por ejemplo, trifloroboro, trifenilboro, tris(4-fluorofenil)boro, tris(3,5-difluorofenil)boro, tris(4-fluorofenil)boro, tris(pentafluorofenil)boro y tris(p-tolil)boro. Cuando se usa el compuesto iónico, su cantidad de uso y la cantidad de lodo producida son relativamente pequeñas en comparación con el oxicompuento de organoaluminio y, por tanto, es económicamente ventajoso. En la presente invención, es preferible que se use como compuesto iónico el compuesto representado por la siguiente fórmula 6.



(Fórmula 6)

En la fórmula 6, R^{e+} es H^+ , un catión carbenio, un catión oxonio, un catión amonio, un catión fosfonio, un catión cicloheptitrienilo o un catión ferrocenio que tiene un metal de transición, y R^f a R^i es cada uno independientemente un grupo orgánico, preferiblemente un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y más preferiblemente un grupo arilo, por ejemplo, un grupo penta-fluorofenilo. Los ejemplos del catión carbenio incluyen un catión tris(metilfenil)carbenio y un catión tris(dimetilfenil)carbenio, y los ejemplos del catión amonio incluyen un catión dimetilaniilinio.

Los ejemplos de compuestos representados por la fórmula 6 mencionado anteriormente incluyen preferiblemente sales de N,N-dialquiloaniilinio, y específicamente incluyen tetrafenilborato de N,N-dimetilaniilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilaniilinio, tetrakis(3,5-difluorometilfenil)borato de N,N-dimetilaniilinio, tetrafenilborato de N,N-dietiloaniilinio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dietilaniilinio, tetrakis(3,5-difluorometilfenil)borato de N,N-dietilaniilinio, tetrafenilborato de N,N-2,4,6-pentametilaniilinio y tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-2,4,6-pentametilaniilinio.

El sistema de catalizadores usado en la presente invención incluye además (c) un compuesto de organoaluminio cuando sea necesario. El compuesto de organoaluminio desempeña un papel de activar el compuesto de metaloceno en puente, el oxicompuento de organoaluminio, y el compuesto iónico, etc. Como compuesto de organoaluminio, puede usarse preferiblemente un organoaluminio representado por la siguiente fórmula 7, y compuestos complejos de alquilo de metales del grupo 1 y aluminio representado por la siguiente fórmula 8.



En la fórmula 7, R^a y R^b es cada uno independientemente un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, y X es un átomo de halógeno, m es un número entero de $0 < m \leq 3$, n es un número entero de $0 \leq n \leq 3$, p es un número entero de $0 < p \leq 3$, q es un número entero de $0 \leq q < 3$, y $m+n+p+q=3$.



En la fórmula 8, M^2 representa Li, Na o K, y R^a es un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, y preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono.

Los ejemplos del compuesto de organoaluminio representado por la fórmula 7 incluyen trimetilaluminio y triisobutilaluminio etc., que están fácilmente disponibles. Los ejemplos de los compuestos complejos de alquilo de un metal del grupo 1 y aluminio representado por la fórmula 8 incluyen $LiAl(C_2H_5)_4$, $LiAl(C_7H_{15})_4$, etc. Pueden usarse compuestos similares a los compuestos representados por la fórmula 7. Por ejemplo, como $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$, puede usarse un compuesto de organoaluminio al que se unen al menos 2 compuestos de aluminio a través de átomos de nitrógeno.

En el método para preparar el copolímero de etileno- α -olefina (B), la cantidad de (a) el compuesto de metaloceno en puente representado por la fórmula 1 es preferiblemente del 5 al 50 % en peso con respecto a la composición de catalizador total. Además, preferiblemente la cantidad de (b) (i) el oxicompuento de organoaluminio es de 50 a 500 de peso equivalente con respecto al número molar del compuesto de metaloceno en puente que va a usarse, la cantidad de (b) (ii) el compuesto que reacciona con el compuesto de metaloceno en puente para formar un par iónico es de 1 a 5 de peso equivalente con respecto al número molar de compuesto de metaloceno en puente que

va a usarse, y la cantidad de (c) el compuesto de organoaluminio es de 5 a 100 de peso equivalente con respecto al número molar del compuesto de metaloceno en puente que va a usarse.

El sistema de catalizadores usado en la presente invención puede tener los siguientes puntos [1] a [4] por ejemplo.

[1] (a) el compuesto de metaloceno en puente representado por la fórmula 1, y (b) (i) el oxicompuento de organoaluminio.

[2] (a) el compuesto de metaloceno en puente representado por la fórmula 1, (b) (i) el oxicompuento de organoaluminio y (c) el compuesto de organoaluminio.

[3] (a) el compuesto de metaloceno en puente representado por la fórmula 1, (b) (ii) el compuesto que reacciona con el compuesto de metaloceno en puente para formar un par iónico, y (c) el compuesto de organoaluminio.

[4] (a) el compuesto de metaloceno en puente representado por la fórmula 1, y (b) (i) el oxicompuento de organoaluminio y (ii) el compuesto que reacciona con el compuesto de metaloceno en puente para formar un par iónico.

(a) El compuesto de metaloceno en puente representado por la fórmula 1 (elemento (a)), (b) (i) el oxicompuento de organoaluminio (elemento (b)), (ii) el compuesto que reacciona con el compuesto de metaloceno en puente para formar un par iónico y/o (c) el compuesto de organoaluminio (elemento (c)) pueden introducirse en cualquier orden, en un monómero de materia prima de partida (una mezcla de etileno y α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono). Por ejemplo, los elementos (a), (b) y/o (c) se introducen solos o en cualquier orden, en un reactor de polimerización que se llena con el monómero de materia prima. Alternativamente, si se requiere, se mezclan al menos dos elementos entre (a), (b) y/o (c) y luego se introduce la composición de catalizador mixta en el reactor de polimerización que se llena con el monómero de materia prima.

El copolímero de etileno- α -olefina (B) se prepara mediante una polimerización en disolución de etileno y α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono bajo el sistema de catalizadores. Como α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, puede usarse una o más entre α -olefinas lineales tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno etc., α -olefinas ramificadas tales como isobutileno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno, etc. y mezclas de los mismos. Preferiblemente, puede usarse una o más α -olefinas que tienen de 3 a 6 átomos de carbono can be, y más preferiblemente, puede usarse propileno. La polimerización en disolución puede llevarse a cabo usando un disolvente inerte tal como propano, butano o hexano etc. o el propio monómero de olefina como medio. En la copolimerización de etileno y α -olefina de la presente invención, la temperatura para la copolimerización es convencionalmente de 80 a 150 °C y preferiblemente de 90 a 120 °C, y la presión para la copolimerización es convencionalmente de presión atmosférica a 500 kgf/cm² y preferiblemente de presión atmosférica a 50 kgf/cm², que puede variar según los materiales de reacción, las condiciones de reacción, etc.

Puede llevarse a cabo polimerización de tipo discontinua, semicontinua o continua, y se lleva a cabo preferiblemente polimerización de tipo continua.

El copolímero de etileno- α -olefina (B) está en fase líquida a temperatura ambiente, y tiene una estructura donde las unidades de α -olefina se distribuyen de manera uniforme en la cadena del copolímero. El copolímero de etileno- α -olefina (B) comprende, por ejemplo, del 60 al 40 % en moles, preferiblemente del 45 al 55 % en moles, de unidades de etileno derivadas de etileno, y comprende además, por ejemplo, del 40 al 60 % en moles, preferiblemente del 45 al 55 % en moles, de unidades de α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que se derivan de α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono.

El peso molecular promedio en número (Mn) del copolímero de etileno- α -olefina (B) es, por ejemplo, de 500 a 10.000 y preferiblemente de 800 a 6.000, y la distribución de peso molecular (Mw/Mn, Mw es peso molecular promedio en peso) es, por ejemplo, de 3 o menos y preferiblemente de 2 o menos. El peso molecular promedio en número (Mn) y la distribución de peso molecular (Mw/Mn) se miden mediante cromatografía de permeación en gel (GPC).

El copolímero de etileno- α -olefina (B) tiene una viscosidad cinemática a 100 °C de, por ejemplo, de 30 a 5.000 y preferiblemente de 50 a 3.000 mm²/s, un punto de fluidez inicial de, por ejemplo, de 30 a -45 °C y preferiblemente de 20 a -35 °C, y un índice de bromo de 0,1 g/100 g o menos.

En el compuesto de metaloceno en puente representado por la fórmula 1, la actividad de polimerización es particularmente alta con respecto a la copolimerización de etileno con α -olefina. Al utilizar este compuesto de metaloceno en puente detiene de manera selectiva la polimerización mediante introducción de hidrógeno en los terminales moleculares y, por tanto, hay poca unión insaturada del copolímero de etileno- α -olefina resultante (B). Además, puesto que el copolímero de etileno- α -olefina (B) tiene una copolimerización al azar alta, tiene una distribución de peso molecular controlada y, por tanto, tiene excelentes propiedades de viscosidad y estabilidad a la

ES 2 985 405 T3

5 cizalladura. Por tanto, se considera que la composición de aceite lubricante para engranajes industriales de la presente invención que contiene el copolímero de etileno- α -olefina (B) tiene propiedades de viscosidad a temperatura notablemente excelentes, concretamente, tiene propiedades de retención de película de aceite a altas temperaturas y propiedades de viscosidad a baja temperatura, y además tiene excelente estabilidad térmica y a la oxidación.

< Composición de aceite lubricante para engranajes industriales >

10 La composición de aceite lubricante para engranajes industriales según la presente invención contiene el aceite base lubricante (A) y el copolímero etileno- α -olefina (B), y tiene la propiedad del punto (C1) a continuación.

(C1) La composición de aceite lubricante para engranajes industriales tiene una viscosidad cinemática a 40 °C de 100 a 10.000 mm²/s

15 La viscosidad cinemática a 40 °C (es decir, la viscosidad cinemática tal como se mide según el método descrito en la norma JIS K2283) es de 100 a 10.000 mm²/s, preferiblemente de 250 a 8.000 mm²/s, más preferiblemente de 250 a 5.000 mm²/s, y además preferiblemente de 500 a 4.000 mm²/s. Si la viscosidad cinemática a 40 °C de la composición de aceite lubricante para engranajes industriales es mucho más de 10.000 mm²/s, el par de agitación se eleva cuando se agita la composición de aceite lubricante y, por tanto, empeora el rendimiento de conservación de energía de la maquinaria con engranajes que utiliza la composición de aceite lubricante. Si la viscosidad cinemática a 40 °C es mucho menor que 10 mm²/s, no puede mantenerse la retención de película de aceite de la composición de aceite lubricante y, por tanto, no puede obtenerse suficiente lubricidad.

20 Generalmente, la viscosidad de productos industriales de aceite lubricante se estipula según la viscosidad cinemática a 40 °C, y los intervalos de viscosidad se definen en la norma JIS K2001 (según la norma ISO3448). El intervalo permisible se establece en ± 10 % para cada viscosidad. Por ejemplo, si un aceite lubricante con una viscosidad cinemática a 40 °C de 320 mm²/s se indica como ISO VG320, el intervalo permitido de la viscosidad cinemática a 40 °C es de 288 a 352 mm²/s. Aunque el intervalo óptimo difiere dependiendo de los sitios donde se utilizan los engranajes, así como de las condiciones de uso, se utiliza preferiblemente de ISO VG150 a ISO VG3200 para aceite para engranajes. Cuando se compara el rendimiento, se comparan habitualmente composiciones de aceite lubricante de grados iguales de viscosidad.

25 La composición de aceite lubricante para engranajes industriales según la presente invención tiene además preferiblemente la propiedad (C2).

30 (C2) La composición de aceite lubricante para engranajes industriales tiene un índice de viscosidad de 130 o más

35 Este índice de viscosidad (es decir, tal como se mide según el método descrito en la norma JIS K2283) es preferiblemente de 130 o más, más preferiblemente 150 o más, además preferiblemente 170 o más, y particularmente preferiblemente de 180 o más. Con un índice de viscosidad en este intervalo, la composición de aceite lubricante tiene excelentes propiedades de viscosidad a temperatura.

40 Generalmente, a medida que aumenta la viscosidad cinemática a 40 °C, hay una tendencia de que también aumente el índice de viscosidad. Por tanto, el intervalo de índice de viscosidad también cambia dependiendo de la viscosidad cinemática a 40 °C y, está preferiblemente dentro del intervalo representado en la siguiente fórmula (1) y, además preferiblemente dentro del intervalo representado en la siguiente fórmula (2).

$$Y \geq 17,64 \text{ LN}(X) + 58,8 \dots \text{Fórmula (1)}$$

$$Y \geq 17,64 \text{ LN}(X) + 68,8 \dots \text{Fórmula (2)}$$

(en las que Y indica el índice de viscosidad, y X indica la viscosidad cinemática a 40 °C (unidad: mm²/s).

45 El punto de fluidez inicial de la composición de aceite lubricante para engranajes industriales según la presente invención (es decir, el punto de fluidez inicial tal como se mide mediante el método descrito en la norma ASTM D97) es preferiblemente de 0 °C o menor, preferiblemente de -10 °C o menor y, además preferiblemente de -20 °C o menor. Un punto de fluidez inicial bajo muestra excelentes propiedades a baja temperatura de la composición de aceite lubricante.

60 A medida que aumenta la viscosidad cinemática a 40 °C, existe también una tendencia de que aumente el punto de fluidez inicial. Por tanto, el intervalo de índice de viscosidad también cambia dependiendo de la viscosidad cinemática a 40 °C y, está preferiblemente dentro del intervalo representado en la siguiente fórmula (3), y además preferiblemente dentro del intervalo representado en la siguiente fórmula (4).

$$Z \leq 10,29 \text{ LN}(X) - 82,4 \dots \text{Fórmula (3)}$$

ES 2 985 405 T3

$Z \leq 10,29 \text{ LN}(X) - 87,4 \dots$ Fórmula (4)

(en las que Z indica el punto de fluidez inicial (unidad: grados), y X indica la viscosidad cinemática a 40 °C (unidad: mm²/s).

5 Las fórmulas (1) a (4) mencionadas anteriormente se derivan basándose en los datos de los ejemplos mencionados a continuación.

10 La composición de aceite lubricante para engranajes industriales de la presente invención contiene los componentes en la razón del 10 al 90 % en masa del aceite base lubricante (A), y del 90 al 10 % en masa del copolímero de etileno- α -olefina (B), en la que el total del aceite base lubricante (A) y el copolímero de etileno- α -olefina (B) es del 100 % en masa. La composición de aceite lubricante para engranajes industriales de la presente invención contiene los componentes en las razones de: preferiblemente el 20 al 90 % en masa del aceite base lubricante (A) y del 80 al 15 % en masa del copolímero de etileno- α -olefina (B); más preferiblemente del 30 al 85 % en masa del aceite base lubricante (A) y del 70 al 15 % en masa del copolímero de etileno- α -olefina (B); y además preferiblemente del 40 al 80 % en masa del aceite base lubricante (A) y del 60 al 20 % en masa del copolímero de etileno- α -olefina (B).

20 Una realización preferible incluye un aspecto en el que del 30 al 100 % en masa de un aceite base lubricante es un aceite mineral. Con una alta razón del aceite mineral en el aceite base lubricante (A), existe una excelente capacidad de disolución de los aditivos mencionados a continuación, así como un ahorro superior puesto que se obtiene fácilmente el aceite mineral. Es más preferible que del 50 al 100 % en masa sea el aceite mineral, y además preferible que del 80 al 100 % en masa sea el aceite mineral. De los aceites minerales, aquellos del grupo III en la categoría del API son preferibles debido a las excelentes propiedades de viscosidad a temperatura, y debido a que puede hallarse un equilibrio entre la retención de película de aceite a altas temperaturas y un par bajo a bajas temperaturas.

30 Otra realización preferible incluye un aspecto en el que del 30 al 100 % en masa de un aceite base lubricante es un aceite sintético, y el aceite sintético es una poli- α -olefina y/o un aceite de éster. Es preferible una razón alta de aceite sintético en el aceite base lubricante (A) debido a su excelente resistencia térmica, propiedades de viscosidad a temperatura y propiedades a baja temperatura. Es más preferible que del 50 al 100 % en masa sea el aceite sintético, y además es preferible que del 80 al 100 % en masa sea el aceite sintético.

35 Además, pueden contener aditivos tales como agentes de presión extrema, dispersantes de detergentes, agentes mejoradores del índice de viscosidad, antioxidantes, agentes de prevención de la corrosión, agentes antidesgaste, agentes modificadores de la fricción, agentes reductores del punto de fluidez inicial, agentes anticorrosión y antiespumantes pueden estar contenidos en la composición de aceite lubricante para engranajes industriales de automóviles de la presente invención.

40 A continuación se muestran ejemplos de aditivos que pueden utilizarse en la composición de aceite lubricante de la presente invención, donde pueden usarse solos o en combinación de dos o más.

45 El agente de presión extrema es el nombre genérico para agentes que tienen un efecto preventivo de agarrotamiento cuando los metales de engranajes y similares están expuestos a una condición de carga alta, y aunque no existen limitaciones particulares sobre el agente, los agentes de presión extrema a base de azufre tales como sulfuros, sulfóxidos, sulfonas, tiofosfinatos, tiocarbonatos, aceites sulfurados y olefinas sulfuradas; ácidos fosfóricos tales como ésteres de fosfato, ésteres de fosfito, sales de amina de éster de fosfato y aminas de éster de fosfito; y pueden ejemplificarse compuestos a base en halógenos tales como hidrocarburos clorados. Además, se pueden utilizar juntos dos o más tipos de estos compuestos.

50 Hasta que se alcancen condiciones de lubricación de presión extrema, los hidrocarburos u otros componentes orgánicos que constituyen la composición del aceite lubricante pueden carbonizarse antes de alcanzar condiciones de lubricación de presión extrema debido al calentamiento o la cizalladura y, por tanto, existe la posibilidad de que pueda formarse una película de carburo sobre una superficie metálica. Por tanto, con el uso del agente de extrema presión solo, podría inhibirse el contacto de una superficie metálica con el agente de presión extrema debido a la película de carburo y, por tanto, no puede esperarse un efecto suficiente del agente de presión extrema.

60 Aunque el agente de presión extrema puede añadirse solo, debido a que un hidrocarburo saturado como el copolímero constituye un componente principal en el aceite para engranajes industriales de la presente invención, desde la perspectiva de la dispersabilidad, es preferible añadir el agente al aceite base lubricante tal como aceite mineral o aceite de hidrocarburo sintético, junto con los otros aditivos que van a usarse, previamente en estado disuelto. Específicamente, es más preferible un método para seleccionar el denominado paquete de aditivos que va a añadirse a la composición de aceite lubricante, en el que los diversos componentes, tales como los componentes del agente de presión extrema, se mezclan de antemano y se disuelven adicionalmente en el aceite base lubricante, tal como como aceite mineral o aceite de hidrocarburo sintético.

65

ES 2 985 405 T3

Los paquetes de aditivos preferidos incluyen Anglamol-98A, Anglamol-6043, Angramol 6085U y LUBRIZOL 1047U (fabricados por LUBRIZOL), HITEC 1532 (fabricado por AFTON CHEMICAL), HITEC 307 (fabricado por AFTON CHEMICAL), HITEC 3339 (fabricado por AFTON CHEMICAL) y Additin RC 9410 (fabricado por RHEIN CHEMIE).

- 5 El agente de presión extrema puede usarse según se requiera en un intervalo del 0 al 10 % en masa, al 100 % en masa de la composición de aceite lubricante.

10 Los ejemplos del agente antidesgaste incluyen compuestos de molibdeno orgánicos o inorgánicos tales como disulfuro de molibdeno, grafito, sulfuro de antimonio y politetrafluoroetileno. El agente antidesgaste puede usarse según se requiera en un intervalo del 0 al 3 % en masa con respecto al 100 % en masa de la composición de aceite lubricante.

15 Los ejemplos del agente modificador de la fricción incluyen compuestos de amina, compuestos de imida, ésteres de ácidos grasos, amidas de ácidos grasos y sales metálicas de ácidos grasos que tienen al menos un grupo alquilo o grupo alquenilo que tiene de 6 a 30 átomos de carbono, particularmente grupos alquilo lineales o grupos alquenilo lineales. que tiene de 6 a 30 átomos de carbono, en una molécula.

20 Los ejemplos del compuesto de amina incluyen una monoamina alifática lineal o ramificada, preferiblemente lineal, o una poliamina alifática lineal o ramificada, preferiblemente lineal, que tiene de 6 a 30 átomos de carbono, o aductos de óxido de alquileo de estas aminas alifáticas. Los ejemplos del compuesto de imida incluyen succinato de imida con un grupo alquilo o un grupo alquenilo lineal o ramificado que tiene de 6 a 30 átomos de carbono y/o compuestos del mismo modificados por un ácido carboxílico, ácido bórico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, etc. Los ejemplos del éster de ácido graso incluyen ésteres de un ácido graso lineal o ramificado, preferiblemente lineal, que tiene de 7 a 25 31 átomos de carbono con un alcohol monohidroxilado alifático o un alcohol polihidroxilado alifático. Los ejemplos de amida de ácido graso incluyen amidas de un ácido graso lineal o ramificado, preferiblemente lineal, que tiene de 7 a 31 átomos de carbono con una monoamina alifática o poliamina alifática. Los ejemplos de sales metálicas de ácidos grasos incluyen sales de metales alcalinotérreos (por ejemplo, sales de magnesio y sales de calcio) y sales de zinc de un ácido graso lineal o ramificado, preferiblemente lineal, que tiene de 7 a 31 átomos de carbono.

- 30 El agente modificador de la fricción puede usarse según se requiera en el intervalo del 0,01 al 5,0 % en masa con respecto al 100 % en masa de la composición de aceite lubricante.

35 Los ejemplos de dispersantes de detergentes incluyen sulfonatos metálicos, fenatos metálicos, fosfonatos metálicos y succinato de imida. El dispersante de detergente puede usarse según se requiera en un intervalo del 0 al 15 % en masa con respecto al 100 % en masa de la composición de aceite lubricante.

40 Además de los copolímeros de etileno- α -olefina (excluyendo el copolímero de etileno- α -olefina (B)), se conocen agentes mejoradores del índice de viscosidad tales como copolímeros de olefina cuyos pesos moleculares superan 50.000, poli- α -olefinas con una viscosidad cinemática a 100 °C de 101 mm²/s o más, copolímeros a base de metacrilato y polibuteno líquido pueden usarse juntos como agente mejorador del índice de viscosidad. El agente mejorador del índice de viscosidad puede usarse según sea necesario en un intervalo del 0 al 50 % en masa con respecto al 100 % en masa de la composición de aceite lubricante.

45 Los ejemplos del antioxidante incluyen compuestos a base de fenol o a base de amina tales como 2,6-di-t-butil-4-metilfenol. El antioxidante puede usarse según sea necesario en un intervalo del 0 al 3 % en masa con respecto al 100 % en masa de la composición de aceite lubricante.

50 Los ejemplos de agentes de prevención de la corrosión incluyen compuestos tales como benzotriazol, benzoimidazol y tiadiazol. El agente de prevención de la corrosión puede usarse según sea necesario en un intervalo del 0 al 3 % en masa con respecto al 100 % en masa de la composición de aceite lubricante.

55 Los ejemplos del agente anticorrosión incluyen compuestos tales como compuestos de amina, sales metálicas de ácidos carboxílicos, ésteres de alcohol polihidroxilado, compuestos de fósforo y sulfonatos. El agente anticorrosión puede usarse según se requiera en un intervalo del 0 al 3 % en masa con respecto al 100 % en masa de la composición de aceite lubricante.

60 Los ejemplos del antiespumante incluyen compuestos a base de silicona tales como dimetilsiloxano y dispersiones de gel de sílice, y compuestos a base de alcohol o a base de éster. El antiespumante puede usarse según se requiera en un intervalo del 0 al 0,2 % en masa con respecto al 100 % en masa de la composición de aceite lubricante.

65 Puede usarse una variedad de agentes reductores del punto de fluidez inicial conocidos como agente reductor del punto de fluidez inicial. Específicamente, pueden usarse compuestos de alto peso molecular que contienen un grupo éster de ácido orgánico y, en particular, se usan de manera adecuada polímeros vinílicos que contienen un grupo éster de ácido orgánico. Los ejemplos del polímero vinílico que contiene un grupo éster de ácido orgánico incluyen (co)polímeros de ácido metacrílico-alquilo, (co)polímeros de ácido acrílico-alquilo, (co)polímeros de ácido fumárico-

alquilo, (co)polímeros de ácido maleico-alquilo y naftaleno alquilado.

Tales agentes reductores del punto de fluidez inicial tienen un punto de fusión de -13 °C o menor, preferiblemente -15 °C y, además, preferiblemente -17 °C o menor. El punto de fusión del agente reductor del punto de fluidez inicial se mide mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Específicamente, se envasa una muestra de aproximadamente 5 mg en una cubeta de aluminio y se eleva la temperatura hasta 200 °C, donde la temperatura se mantiene a 200 °C durante 5 minutos. Luego se enfría a 10 °C/minuto hasta alcanzar -40 °C, donde la temperatura se mantiene a -40 °C durante 5 minutos. Luego se eleva la temperatura a 10 °C/minuto durante lo cual se obtiene el punto de fusión a partir de la curva de absorción de calor.

El agente reductor del punto de fluidez inicial tiene un peso molecular promedio en peso de conversión de poliestireno que puede obtenerse mediante cromatografía de permeación en gel en el intervalo de 20.000 a 400.000, preferiblemente de 30.000 a 300.000, más preferiblemente de 40.000 a 200.000.

El agente reductor del punto de fluidez inicial puede usarse según se requiera en el intervalo del 0 al 2 % en masa con respecto al 100 % en masa de la composición de aceite lubricante.

Además de los aditivos mencionados anteriormente, también pueden usarse agentes antiemulsionantes, agentes colorantes, agentes oleosos (agentes mejoradores de la oleosidad) y similares, según sea necesario.

< Uso >

La composición de aceite lubricante de la presente invención puede usarse de manera adecuada en el aceite para engranajes industriales de una variedad de maquinaria de equipos industriales, y esta composición tiene propiedades de viscosidad a temperatura notablemente excelentes; es decir, las propiedades de retención de película de aceite a altas temperaturas y las propiedades de viscosidad a baja temperatura, y pueden contribuir en gran medida a la conservación de energía de la maquinaria de equipos industriales. En particular, la composición de aceite lubricante de la presente invención es notablemente útil como aceite para engranajes para generación de energía eólica y aceite para engranajes para máquinas herramienta y máquinas de moldeo.

Ejemplos

La presente invención se explica además específicamente basándose en los ejemplos a continuación. Sin embargo, la presente invención no se limita a estos ejemplos.

[Método de evaluación]

En los ejemplos y ejemplos comparativos a continuación, etc., las propiedades físicas, etc. del copolímero de etileno- α -olefina y el aceite para engranajes industriales se midieron mediante los métodos a continuación.

< Contenido de etileno (% en moles) >

Mediante el uso de un espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier FT/IR-610 o FT/IR-6100 (fabricado por JASCO), se calculó la razón de absorbancia de la absorción en las proximidades de 721 cm^{-1} basándose en la vibración horizontal del grupo metileno de cadena larga, y la absorción en las proximidades de 1155 cm^{-1} basándose en la vibración de la estructura principal del propileno (D1155 cm^{-1} / D721 cm^{-1}), y el contenido de etileno (% en peso) se obtuvo mediante la curva de calibración creada de antemano (creada usando la muestra de referencia de la norma ASTM D3900). Mediante el uso del contenido de etileno (% en peso) así obtenido, se obtuvo el contenido de etileno (% en moles) según la siguiente fórmula.

$$\text{Contenido de etileno (\% en moles)} = \frac{[\text{contenido de etileno (\% en peso)/28}]}{[\text{contenido de etileno (\% en peso)/28}] + [\text{contenido de propileno (\% en peso)/42}]}$$

< Índice de B >

Mediante el empleo de o-diclorobenceno/benceno- d_6 (4/1 [% en volumen/volumen]) como disolvente de medición, se midió el espectro de ^{13}C -RMN en las condiciones de medición (100 MHz, ECX 400P, fabricado por JEOL Ltd) de temperatura de 120 °C, anchura espectral de 250 ppm, tiempo de repetición de pulso de 5,5 segundos y una anchura de pulso de 4,7 μs (pulso de 45°), o en las condiciones de medición (125 MHz, AVANCE III Cryo-500 fabricado por Bruker Biospin Inc.) de temperatura de 120 °C, anchura espectral de 250 ppm, tiempo de repetición

del pulso de 5,5 segundos y anchura de pulso de 5,0 μ s (pulso de 45°), y el índice de B se calculó basándose en la siguiente fórmula [1]. La atribución de picos se realizó mediante referencia a la bibliografía conocida mencionada anteriormente.

$$B = \frac{P_{OE}}{2 P_O \cdot P_E} \quad \dots [1]$$

En la fórmula [1], P_E indica la fracción molar contenida en el componente de etileno, P_O indica la fracción molar contenida en el componente de α -olefina y P_{OE} indica la fracción molar de las secuencias de etileno- α -olefina de todas las secuencias de díadas.

< Distribución de peso molecular >

Mediante el empleo del dispositivo HLC-8320 GPC (cromatografía de permeación en gel) producido por Tosoh Corporation, se midió la distribución del peso molecular como se muestra a continuación. Se usaron cuatro columnas TSK gel Super Multipore HZ-M como columnas de separación, la temperatura de la columna fue de 40 °C, se usó tetrahidrofurano (fabricado por Wako Pure Chemical Industries) como fase móvil, con una velocidad de desarrollo de 0,35 ml/minuto, una Se utilizó una concentración de muestra de 5,5 g/l, una cantidad de inyección de muestra de 20 microlitros y un refractómetro diferencial como detector. Se usó PStQuick MP-M; fabricado por Tosoh Corporation) como poliestireno de referencia. Según los procedimientos de calibración de propósito general, el peso molecular promedio en peso (Mw) y el peso molecular promedio en número (Mn) se calcularon en cuanto a peso molecular de poliestireno, y la distribución de peso molecular (Mw/Mn) se calculó a partir de esos valores.

< Propiedades de viscosidad >

Se midieron la viscosidad cinemática a 100 °C, la viscosidad cinemática a 40 °C y el índice de viscosidad y se calcularon mediante el método descrito en la norma JIS K2283.

< Punto de fluidez inicial >

Se midió el punto de fluidez inicial mediante el método descrito en la norma ASTM D97. Los puntos de fluidez iniciales menores de -50 °C se describieron como -50 °C o menor.

< Viscosidad a -40 °C >

Las propiedades de viscosidad a baja temperatura se realizaron según la norma ASTM D2983, y se midió la viscosidad a -40 °C a -40 °C con un viscosímetro Brookfield.

< Estabilidad térmica y a la oxidación >

En cuanto a la estabilidad térmica y a la oxidación, se realizó una prueba según el método Prueba de estabilidad a la oxidación de aceite lubricante para motores de combustión interna (ISOT) descrito en la norma JIS K2514, y la clasificación del barniz se evaluó 72 horas después del tiempo de prueba.

[Producción de copolímero de etileno- α -olefina (B)]

Se prepararon copolímeros de etileno- α -olefina (B) según los ejemplos de polimerización a continuación.

[Ejemplo de polimerización 1]

Se cargaron 760 ml de heptano y 120 g de propileno en un autoclave de acero inoxidable con un volumen de 2 l sustituido suficientemente con nitrógeno, y se elevó la temperatura en el sistema hasta 150 °C, y luego se suministraron 0,85 MPa de hidrógeno y 0,19 MPa de etileno para elevar la presión total hasta 3 MPaG. Luego, se inyectaron 0,4 mmol de triisobutilaluminio, 0,0002 mmol de dicloruro de difenilmetileno[η^5 -(3-n-butilciclopentadienil)][η^5 -(2,7-di-terc-butilfluorenil)]zirconio, y 0,002 mmol de tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio con nitrógeno, y se comenzó la polimerización mediante agitación con una rotación de 400 rpm. Luego se suministró de manera continua etileno para mantener la presión total a 3 MPaG, y la polimerización tuvo lugar a 150 °C durante 5 minutos. Se detuvo la polimerización añadiendo una pequeña cantidad de etanol en el sistema, y se purgaron el etileno, propileno e hidrógeno sin reaccionar. Se lavó la disolución de polímero resultante 3 veces con 1000 ml de una disolución 0,2 mol/l de ácido clorhídrico, se lavó adicionalmente 3 veces con 1000 ml de agua destilada, se secó

con sulfato de magnesio, y luego se eliminó el disolvente mediante destilación a presión reducida. Se secó el polímero resultante a 80 °C a presión reducida durante 10 horas. El polímero resultante tenía un contenido de etileno del 49,5 % en moles, un Mw de 5.100, un Mw/Mn de 1,7, un índice de B de 1,2, y una viscosidad cinemática a 100 °C de 150 mm²/s.

5

[Ejemplo de polimerización 2]

Se cargaron 710 ml de heptano y 145 g de propileno en un autoclave de acero inoxidable con un volumen de 2 l sustituido suficientemente con nitrógeno, y se elevó la temperatura en el sistema hasta 150 °C, y luego se suministraron 0,40 MPa de hidrógeno y 0,27 MPa de etileno para elevar la presión total hasta 3 MPaG. Luego, se inyectaron 0,4 mmol de triisobutilaluminio, 0,0001 mmol de dicloruro de difenilmetileno[η^5 -(3-n-butilciclopentadienil)][η^5 -(2,7-di-terc-butilfluorenil)]zirconio, y 0,001 mmol de tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio con nitrógeno, y se comenzó la polimerización mediante agitación con una rotación de 400 rpm. Luego se suministró de manera continua etileno únicamente para mantener la presión total a 3 MPaG, y la polimerización tuvo lugar a 150 °C durante 5 minutos. Se detuvo la polimerización añadiendo una pequeña cantidad de etanol en el sistema, y se purgaron el etileno, propileno e hidrógeno sin reaccionar. Se lavó la disolución de polímero resultante 3 veces con 1000 ml de una disolución 0,2 mol/l de ácido clorhídrico, se lavó adicionalmente 3 veces con 1000 ml de agua destilada, se secó con sulfato de magnesio, y luego se eliminó el disolvente mediante destilación a presión reducida. Se secó el polímero resultante durante la noche a 80 °C a presión reducida para obtener 52,2 g de un copolímero de etileno-propileno. El polímero resultante tenía un contenido de etileno del 52,9 % en moles, un Mw de 8.600, un Mw/Mn de 1,8, un índice de B de 1,2, y una viscosidad cinemática a 100 °C de 600 mm²/s.

20

[Ejemplo de polimerización 3]

Se cargaron 250 ml de heptano en un recipiente de polimerización de vidrio con un volumen de 1 l sustituido suficientemente con nitrógeno, y se elevó la temperatura en el sistema hasta 50 °C, y luego se suministraron de manera continua 25 l/h de etileno, 75 l/h de propileno y 100 l/h de hidrógeno en el recipiente de polimerización, y se agitaron con una rotación de 600 rpm. Luego, se cargaron 0,2 mmol de triisobutilaluminio en el recipiente de polimerización, y se cargaron 0,023 mmol de tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio y 0,00230 mmol de dicloruro de difenilmetileno[η^5 -(3-n-butilciclopentadienil)][η^5 -(2,7-di-terc-butilfluorenil)]zirconio, que se mezclaron previamente en tolueno durante 15 minutos o más, en el recipiente de polimerización para comenzar la polimerización. Luego se suministraron de manera continua etileno, propileno e hidrógeno, y la polimerización tuvo lugar a 50 °C durante 15 minutos. Se detuvo la polimerización añadiendo una pequeña cantidad de alcohol isobutílico en el sistema, y se purgaron los monómeros sin reaccionar. Se lavó la disolución de polímero resultante 3 veces con 100 ml de una disolución 0,2 mol/l de ácido clorhídrico, se lavó adicionalmente 3 veces con 100 ml de agua destilada, se secó con sulfato de magnesio, y luego se eliminó el disolvente mediante destilación a presión reducida. Se secó el polímero resultante durante la noche a 80 °C a presión reducida para obtener 1,43 g de un copolímero de etileno-propileno. El polímero resultante tenía un contenido de etileno del 52,4 % en moles, un Mw de 13.600, un Mw/Mn de 1,9, un índice de B de 1,2, y una viscosidad cinemática a 100 °C de 2.000 mm²/s.

35

40

[Ejemplo de polimerización 4]

Se cargaron 760 ml de heptano y 120 g de propileno en un autoclave de acero inoxidable con un volumen de 2 l sustituido suficientemente con nitrógeno, y se elevó la temperatura en el sistema hasta 150 °C, y luego se suministraron 0,85 MPa de hidrógeno y 0,19 MPa de etileno para elevar la presión total hasta 3 MPaG. Luego, se inyectaron 0,4 mmol de triisobutilaluminio, 0,0002 mmol de dicloruro de dimetilsililbis(indenil)zirconio, y 0,059 mmol de MMAO con nitrógeno, y se comenzó la polimerización mediante agitación con una rotación de 400 rpm. Luego se suministró de manera continua etileno para mantener la presión total a 3 MPaG, y la polimerización tuvo lugar a 150 °C durante 5 minutos. Se detuvo la polimerización añadiendo una pequeña cantidad de etanol en el sistema, y se purgaron el etileno, propileno e hidrógeno sin reaccionar. Se lavó la disolución de polímero resultante 3 veces con 1000 ml de una disolución 0,2 mol/l de ácido clorhídrico, se lavó adicionalmente 3 veces con 1000 ml de agua destilada, se secó con sulfato de magnesio, y luego se eliminó el disolvente mediante destilación a presión reducida. Se secó el polímero resultante a 80 °C a presión reducida durante 10 horas. El polímero resultante tenía un contenido de etileno del 48,5 % en moles, un Mw de 5.000, un Mw/Mn de 1,8, un índice de B de 1,2, y una viscosidad cinemática a 100 °C de 150 mm²/s.

50

55

[Ejemplo de polimerización 5]

Se cargaron 710 ml de heptano y 145 g de propileno en un autoclave de acero inoxidable con un volumen de 2 l sustituido suficientemente con nitrógeno, y se elevó la temperatura en el sistema hasta 150 °C, y luego se suministraron 0,40 MPa de hidrógeno y 0,27 MPa de etileno para elevar la presión total hasta 3 MPaG. Luego, se inyectaron 0,4 mmol de triisobutilaluminio, 0,0001 mmol de dicloruro de dimetilsililbis(indenil)zirconio, y 0,029 mmol de MMAO con nitrógeno, y se comenzó la polimerización mediante agitación con una rotación de 400 rpm. Luego se suministró de manera continua etileno únicamente para mantener la presión total a 3 MPaG, y la polimerización tuvo lugar a 150 °C durante 5 minutos. Se detuvo la polimerización añadiendo una pequeña cantidad de etanol en el sistema, y se purgaron el etileno, propileno e hidrógeno sin reaccionar. Se lavó la disolución de polímero resultante 3

60

65

veces con 1000 ml de una disolución 0,2 mol/l de ácido clorhídrico, se lavó adicionalmente 3 veces con 1000 ml de agua destilada, se secó con sulfato de magnesio, y luego se eliminó el disolvente mediante destilación a presión reducida. Se secó el polímero resultante durante la noche a 80 °C a presión reducida para obtener 52,2 g de un copolímero de etileno-propileno. El polímero resultante tenía un contenido de etileno del 53,3 % en moles, un Mw de 8,500, un Mw/Mn de 1,9, un índice de B de 1,2, y una viscosidad cinemática a 100 °C de 600 mm²/s.

[Ejemplo de polimerización 6]

Se cargaron 250 ml de heptano en un recipiente de polimerización de vidrio con un volumen de 1 l sustituido suficientemente con nitrógeno, y se elevó la temperatura en el sistema hasta 50 °C, y luego se suministraron de manera continua 25 l/h de etileno, 75 l/h de propileno, y 100 l/h de hidrógeno en el recipiente de polimerización, y se agitaron con una rotación de 600 rpm. Luego, se cargaron 0,2 mmol de triisobutilaluminio en un recipiente de preparación, y se cargaron 0,688 mmol de MMAO y 0,00230 mmol de dicloruro dimetilsililbis(indenil)zirconio, que se mezclaron previamente en tolueno durante 15 minutos o más, en un recipiente de preparación para comenzar la polimerización. Luego se suministraron de manera continua etileno, propileno e hidrógeno, y la polimerización tuvo lugar a 50 °C durante 15 minutos. Se detuvo la polimerización añadiendo una pequeña cantidad de alcohol isobutílico en el sistema, y se purgaron los monómeros sin reaccionar. Se lavó la disolución de polímero resultante 3 veces con 100 ml de una disolución 0,2 mol/l de ácido clorhídrico, se lavó adicionalmente 3 veces con 100 ml de agua destilada, se secó con sulfato de magnesio, y luego se eliminó el disolvente mediante destilación a presión reducida. Se secó el polímero resultante durante la noche a 80 °C a presión reducida para obtener 1,43 g de un copolímero de etileno-propileno. El polímero resultante tenía un contenido de etileno del 52,1 % en moles, un Mw de 13.800, un Mw/Mn de 2,0, un índice de B de 1,2, y una viscosidad cinemática a 100 °C de 2.000 mm²/s.

El copolímero obtenido mediante el ejemplo de polimerización 1, el copolímero obtenido mediante el ejemplo de polimerización 2, el copolímero obtenido mediante el ejemplo de polimerización 3, el copolímero obtenido mediante el ejemplo de polimerización 4, el copolímero obtenido mediante el ejemplo de polimerización 5, y el copolímero obtenido mediante el ejemplo de polimerización 6, se describen respectivamente a continuación como polímero 1, polímero 2, polímero 3, polímero 4, polímero 5 y polímero 6.

[Preparación de composición de aceite lubricante para engranajes industriales]

Los componentes usados distintos del copolímero etileno- α -olefina en la preparación de las siguientes composiciones de aceite lubricante son los siguientes.

Aceite base lubricante;

Se usaron los aceites base lubricantes a continuación como aceites minerales.

Aceite mineral-A: Aceite mineral del grupo III del API (Instituto Estadounidense del Petróleo) con viscosidad cinemática a 100 °C de 6,5 mm²/s, un índice de viscosidad de 131, y un punto de fluidez inicial de -12,5 °C (Yubase-6; fabricado por SK Lubricants),

Aceite mineral-B: Aceite mineral del grupo I del API (Instituto Estadounidense del Petróleo) aceite mineral con viscosidad cinemática a 100 °C de 6,8 mm²/s, un índice de viscosidad de 108, y un punto de fluidez inicial de -12,5 °C (Super Oil N-32, fabricado por JX Nippon Oil & Energy Corporation),

Además, se usaron los aceites base lubricantes a continuación como aceites sintéticos.

Aceite sintético-A: Aceite sintético de poli- α -olefina con viscosidad cinemática a 100 °C de 4,0 mm²/s, un índice de viscosidad de 123, y un punto de fluidez inicial de -50 °C o menor (NEXBASE2004; fabricado por Neste),

Aceite sintético-B: Aceite sintético de poli- α -olefina con viscosidad cinemática a 100 °C de 5,8 mm²/s, un índice de viscosidad de 138, y un punto de fluidez inicial de -50 °C o menor (NEXBASE2006; fabricado por Neste, aceite sintético-A), y

Aceite sintético-C: Aceite sintético a base de éster de caprilato de trimetilpropano (TMTC) con viscosidad cinemática a 100 °C de 4,5 mm²/s, un índice de viscosidad de 142, y un punto de fluidez inicial -50 °C o menor, (SYNATIVE™ ES TMTC, fabricado por Cognis).

Además del aceite base lubricante y el copolímero de etileno- α -olefina, se usaron los tipos a continuación de aditivos.

Agente reductor del punto de fluidez inicial - A; IRGAFLOW720P fabricado por BASF

Agente reductor del punto de fluidez inicial - B; IRGAFLOW649P fabricado por BASF

ES 2 985 405 T3

Paquete de aditivos - A; HITEC-3339 fabricado por AFTON CHEMICAL,

Paquete de aditivos - B; Anglamol-6085U fabricado por LUBRIZOL,

5 Paquete de aditivos - C; LUBRIZOL1047U fabricado por LUBRIZOL,

Antioxidante; Antioxidante a base de fenol (Irganox L135 fabricado por BASF), y

10 Polibuteno; Polibuteno líquido con un peso molecular promedio en peso de 8.400 y una viscosidad cinemática a 100 °C de 3.800 mm²/s, tal como se mide mediante GPC de la misma manera que el copolímero de etileno- α -olefina (Nisseki Polybutene HV-1900 fabricado por JX Nippon Oil & Energy Corporation).

< Composición de aceite lubricante para engranajes industriales >

15 [Ejemplo 1]

Se usó aceite sintético-A como aceite base lubricante (A), y el copolímero obtenido en el ejemplo de polimerización 2 (polímero 2) como copolímero de etileno- α -olefina (B). Estos se mezclaron juntos con un antioxidante y se ajustaron al 100 % en masa, preparando de ese modo una composición de aceite lubricante para engranajes industriales. Las cantidades de adición de los componentes respectivos son tal como se muestran en la tabla 2. Las propiedades físicas de la composición de aceite lubricante se muestran en la tabla 2.

[Ejemplos 2 a 14, ejemplos comparativos 1 a 9]

25 Excepto porque se cambiaron los tipos de componentes y las cantidades de adición a aquellas tal como se describen en la tabla 2, las composiciones de aceite lubricante para engranajes industriales se prepararon de la misma manera que en el ejemplo 1. Las propiedades físicas, etc. de las composiciones de aceite lubricante obtenidas son tal como se muestran en la tabla 2.

Tabla 2

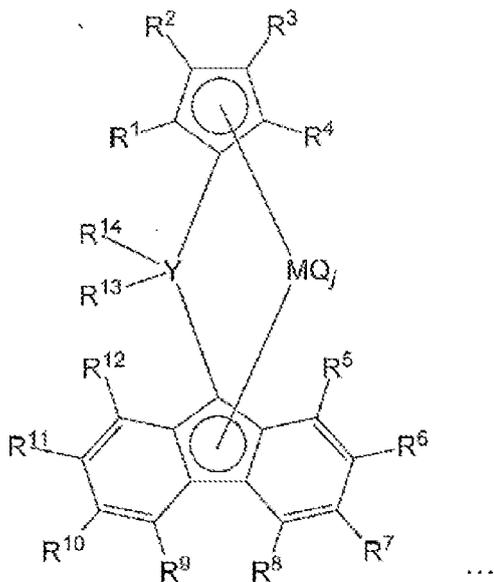
	ES.1	ES.2	ES.3	ES.4	ES.5	ES.6	ES.7	ES.8	ES.9	ES.10	ES.11	ES.12
Polimero 1 % en masa							48.0			56.0		
Polimero 2 % en masa	21.0		24.0		25.0			31.0			37.0	
Polimero 3 % en masa		16.0		17.0		18.0			23.0			27.0
Polimero 4 % en masa												
Polimero 5 % en masa												
Polimero 6 % en masa												
Poliuretano												
Aceite mineral - A % en masa					73.0	80.0		67.5	75.5			
Aceite mineral - B % en masa							51.5			42.5	61.5	71.5
Aceite sintético - A % en masa	78.8											
Aceite sintético - B % en masa			64.8	71.8								
Aceite sintético - C % en masa												
Amplificador % en masa	0.2	0.2										
Paquete de estibos - A % en masa			1.2	1.2								
Paquete de estibos - B % en masa					1.5	1.5						
Paquete de estibos - C % en masa							1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Agente de espesado % en masa					0.5	0.5						
Agente de espesado % en masa							0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Viscosidad cinemática a 40 °C	148	160	228	239	230	226	325	325	338	455	468	462
Índice de viscosidad	165	175	165	175	168	171	154	165	172	155	173	178
Punto de fluidez inicial	-43	-45	-40	-40	-36	-33	-26	-25	-25	-23	-24	-23
Viscosidad a 40 °C mPa·s	75 000	77 000	160 000	130 000								
15-01	Sustancia adherente (degradada)											

Tabla 2 (continuación)

	Ej. 13	Ej. 14	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3	Ej. comp. 4	Ej. comp. 5	Ej. comp. 6	Ej. comp. 7	Ej. comp. 8	Ej. comp. 9
Polímero 1	% en masa										
Polímero 2	% en masa	48,0									
Polímero 3	% en masa										
Polímero 4	% en masa	35,0									
Polímero 5	% en masa		21,0		48,0	31,0		48,0			
Polímero 6	% en masa			16,0			23,0		36,0		
Polibuteno	% en masa									24,0	24,0
Aceite mineral - A	% en masa					67,5	75,5				74,5
Aceite mineral - B	% en masa				51,5						
Aceite sintético - A	% en masa	40,5	78,8	83,8				40,5	53,5		
Aceite sintético - B	% en masa									64,8	
Aceite sintético - C	% en masa	10,0	10,0					10,0	10,0		
Antioxidante	% en masa		0,2	0,2							
Paquete de aditivos - A	% en masa									1,2	
Paquete de aditivos - B	% en masa	1,5	1,5					1,5	1,5		
Paquete de aditivos - C	% en masa				1,0	1,0	1,0				1,0
Agente reductor	% en masa										
Fluoruro de calcio - A	% en masa				0,5	0,5	0,5				
Agente reductor	% en masa										
Fluoruro de calcio - B	% en masa										
Viscosidad cinemática a 40 °C	mm ² /s	605	662	147	162	324	325	336	658	225	221
Índice de viscosidad		190	199	166	175	154	165	172	197	150	144
Punto de fluidez inicial	°C	-29	-30	-43	-46	-26	-25	-25	-30	-38	-30
Viscosidad a 40 °C	mPa·s		75,000	75,000						190,000	
ISO1	Clasificación del barniz	Sustancia adherida (origina)	Sustancia adherida (gruesa)								

REIVINDICACIONES

1. Composición de aceite lubricante para engranajes industriales, que comprende
- 5 del 10 al 90 % en masa de un aceite base lubricante (A) que tiene las propiedades de los puntos (A1) a (A3) a continuación, y
- del 90 al 10 % en masa de un copolímero al azar líquido (B) de etileno y α -olefina, preparándose el copolímero al azar líquido (B) mediante el método (α) a continuación, en el que la cantidad total del aceite base lubricante (A) y el copolímero (B) es del 100 % en masa,
- 10 la composición de aceite lubricante para engranajes industriales que tiene la propiedad del punto (C1) a continuación:
- 15 (A1) el aceite base lubricante tiene una viscosidad cinemática a 100 °C de 1 a 100 mm²/s,
- (A2) el aceite base lubricante tiene un índice de viscosidad de 100 o más,
- (A3) el aceite base lubricante tiene un punto de fluidez inicial de 0 °C o menor,
- 20 (C1) la composición de aceite lubricante para engranajes industriales tiene una viscosidad cinemática a 40 °C de 100 a 10.000 mm²/s,
- (método (α))
- 25 un método (α) para preparar un copolímero al azar líquido de etileno y α -olefina, que comprende una etapa de llevar a cabo la polimerización en disolución de etileno y α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, bajo un sistema de catalizadores que comprende
- 30 (a) un compuesto de metalloceno en puente representado por la siguiente fórmula 1, y
- (b) al menos un compuesto seleccionado de un grupo que consiste en
- 35 (i) un oxicompuento de organoaluminio, y
- (ii) un compuesto que reacciona con el compuesto de metalloceno en puente para formar un par iónico,



(Fórmula 1)

- 40 en la que, en la fórmula 1, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁸, R⁹ y R¹² son respectiva e independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo o un grupo hidrocarburo que contiene silicio, y grupos adyacentes están conectados opcionalmente entre sí para formar una estructura de anillo,

en la que R² o R³ unido en la posición 3 del grupo ciclopentadienilo es un grupo n-butilo,

R⁶ y R¹¹, que son iguales, son un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo o un grupo hidrocarburo que contiene silicio,

5 R⁷ y R¹⁰, que son iguales, son un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo o un grupo hidrocarburo que contiene silicio,

10 R⁶ y R⁷ están conectados opcionalmente a un hidrocarburo que tiene de 2 a 3 átomos de carbono para formar una estructura de anillo,

R¹¹ y R¹⁰ están conectados opcionalmente a un hidrocarburo que tiene de 2 a 3 átomos de carbono para formar una estructura de anillo,

15 R⁶, R⁷, R¹⁰ y R¹¹ no son un átomo de hidrógeno al mismo tiempo;

Y es un átomo de carbono o un átomo de silicio;

20 R¹³ y R¹⁴ son independientemente un grupo arilo;

M es Ti, Zr o Hf;

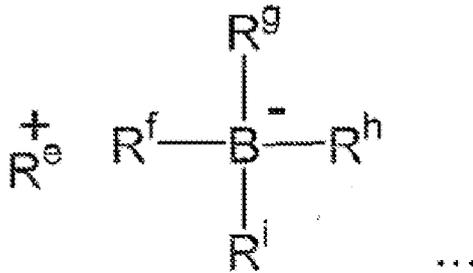
25 Q es independientemente un halógeno, un grupo hidrocarburo, un ligando aniónico o un ligando neutro que puede coordinarse a un par solitario de electrones; y

j es un número entero de 1 a 4.

2. Composición de aceite lubricante para engranajes industriales según la reivindicación 1, en la que R⁶ y R¹¹, que son iguales, son grupos hidrocarburo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente en la que R⁶ y R¹¹ son todos grupos terc-butilo.

3. Composición de aceite lubricante para engranajes industriales según la reivindicación 1 ó 2, en la que el compuesto que reacciona con el compuesto de metaloceno en puente para formar un par iónico es un compuesto representado por la siguiente fórmula 6:

35



(Fórmula 6)

40 en la que, en la fórmula 6, R^{e+} es H⁺, un catión carbenio, un catión oxonio, un catión amonio, un catión fosfonio, un catión cicloheptiltrienuilo o un catión ferroceno que tiene un metal de transición, y R^f a Rⁱ es cada uno independientemente un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

4. Composición de aceite lubricante para engranajes industriales según la reivindicación 3, en el que el catión amonio es un catión dimetilnilinio.

45 5. Composición de aceite lubricante para engranajes industriales según la reivindicación 3 ó 4, en la que el sistema de catalizadores comprende además un compuesto de organoaluminio seleccionado de un grupo que consiste en trimetilaluminio y triisobutilaluminio.

50 6. Composición de aceite lubricante para engranajes industriales según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el copolímero al azar líquido (B) tiene las propiedades de los puntos (B1) a (B5) a continuación,

(B1) el copolímero al azar líquido comprende del 40 al 60 % en moles de unidades de etileno y del 60 al 40 % en moles de unidades de α-olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono,

55

ES 2 985 405 T3

(B2) el copolímero al azar líquido tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 500 a 10.000 y una distribución de peso molecular (Mw/Mn, Mw es el peso molecular promedio en peso) de 3 o menos, tal como se mide mediante cromatografía de permeación en gel (GPC),

5 (B3) el copolímero al azar líquido tiene una viscosidad cinemática a 100 °C de 30 a 5.000 mm²/s,

(B4) el copolímero al azar líquido tiene un punto de fluidez inicial de 30 a -45 °C, y

10 (B5) el copolímero al azar líquido tiene un índice de bromo de 0,1 g/100 g o menos.

7. Composición de aceite lubricante para engranajes industriales según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que tiene una viscosidad cinemática a 40 °C de 250 a 5.000 mm²/s.

15 8. Composición de aceite lubricante para engranajes industriales según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el aceite base lubricante (A) satisface además los puntos (A4) a (A6) a continuación:

(A4) el aceite base lubricante (A) tiene una viscosidad cinemática a 100 °C de 1 a 10 mm²/s,

20 (A5) el aceite base lubricante (A) tiene un índice de viscosidad de 110 o más, y

(A6) el aceite base lubricante (A) tiene un punto de fluidez inicial de -10 °C o menor.

9. Composición de aceite lubricante para engranajes industriales según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que del 30 al 100 % en masa del aceite base lubricante (A) es un aceite mineral.

25 10. Composición de aceite lubricante para engranajes industriales según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que del 30 al 100 % en masa del aceite base lubricante (A) es un aceite sintético, y el aceite sintético es una poli- α -olefina (PAO) y/o un aceite de éster.

30 11. Uso de la composición de aceite lubricante para engranajes industriales según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 como aceite para engranajes para la generación de energía eólica o como aceite para engranajes para máquinas herramienta y máquinas de moldeo.

35 12. Método para producir una composición de aceite lubricante para engranajes industriales, que comprende las etapas de:

preparar un copolímero al azar líquido (B) de etileno y α -olefina mediante el siguiente método (α); y

40 preparar una composición de aceite lubricante para engranajes industriales mezclando un aceite base lubricante (A) en una cantidad del 10 al 90 % en masa de la composición de aceite lubricante, teniendo el aceite base lubricante (A) las propiedades de los puntos (A1) a (A3) a continuación, y el copolímero al azar líquido (B) en una cantidad del 90 al 10 % en masa de la composición de aceite lubricante, en el que la cantidad total del aceite base lubricante (A) y el copolímero (B) es del 100 % en masa, teniendo la composición de aceite lubricante para engranajes industriales la propiedad del punto (C1) a continuación:

45 (A1) el aceite base lubricante (A) tiene una viscosidad cinemática a 100 °C de 1 a 100 mm²/s,

(A2) el aceite base lubricante (A) tiene un índice de viscosidad de 100 o más,

50 (A3) el aceite base lubricante (A) tiene un punto de fluidez inicial de 0 °C o menor,

(C1) la composición de aceite lubricante para engranajes industriales tiene una viscosidad cinemática a 40 °C de 100 a 10.000 mm²/s,

55 (método (α))

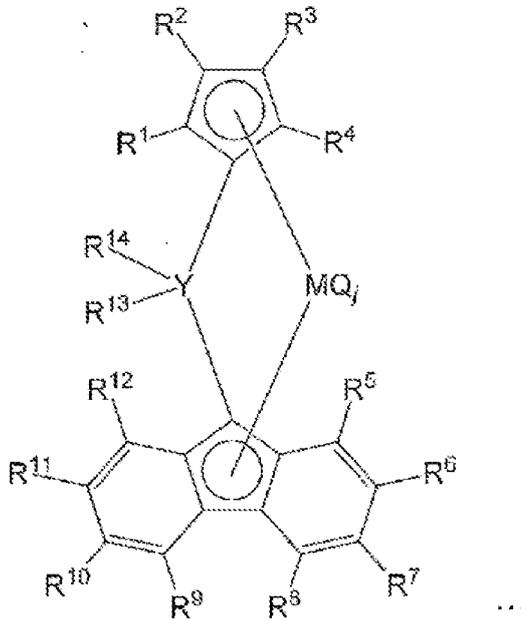
un método (α) para preparar un copolímero al azar líquido de etileno y α -olefina, que comprende una etapa de llevar a cabo la polimerización en disolución de etileno y α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, bajo un sistema de catalizadores que comprende

60 (a) un compuesto de metaloceno en puente representado por la siguiente fórmula 1, y

(b) al menos un compuesto seleccionado de un grupo que consiste en

65 (i) un oxicompuerto de organoaluminio, y

(ii) un compuesto que reacciona con el compuesto de metaloceno en puente para formar un par iónico,



(Fórmula 1)

5

en la que, en la fórmula 1, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁸, R⁹ y R¹² son respectiva e independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo o un grupo hidrocarburo que contiene silicio, y grupos adyacentes están conectados opcionalmente entre sí para formar una estructura de anillo,

10

en la que R² o R³ unido en la posición 3 del grupo ciclopentadienilo es un grupo n-butilo,

R⁶ y R¹¹, que son iguales, son un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo o un grupo hidrocarburo que contiene silicio,

15

R⁷ y R¹⁰, que son iguales, son un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo o un grupo hidrocarburo que contiene silicio,

R⁶ y R⁷ están conectados opcionalmente a un hidrocarburo que tiene de 2 a 3 átomos de carbono para formar una estructura de anillo,

20

R¹¹ y R¹⁰ están conectados opcionalmente a un hidrocarburo que tiene de 2 a 3 átomos de carbono para formar una estructura de anillo,

R⁶, R⁷, R¹⁰ y R¹¹ no son un átomo de hidrógeno al mismo tiempo;

25

Y es un átomo de carbono o un átomo de silicio;

R¹³ y R¹⁴ son independientemente un grupo arilo;

30

M es Ti, Zr o Hf;

Q es independientemente un halógeno, un grupo hidrocarburo, un ligando aniónico o un ligando neutro que puede coordinarse a un par solitario de electrones; y

35

j es un número entero de 1 a 4.