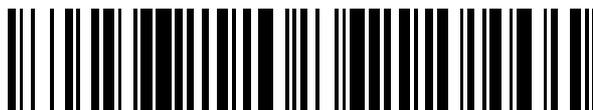


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 462 616**

51 Int. Cl.:

C08F 290/04 (2006.01)

C10M 143/00 (2006.01)

C10M 145/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.04.2008 E 08736075 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.03.2014 EP 2164885**

54 Título: **Uso de polímeros peine para reducir el consumo de combustible**

30 Prioridad:

09.07.2007 DE 102007032120

26.09.2007 DE 102007046223

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

26.05.2014

73 Titular/es:

EVONIK OIL ADDITIVES GMBH (100.0%)

Kirschenallee

64293 Darmstadt, DE

72 Inventor/es:

STÖHR, TORSTEN;

JANSSEN, DIETER;

SCHNABEL, JÜRGEN;

EISENBERG, BORIS;

GÖRLITZER, HANS y

MÜLLER, MICHAEL

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 462 616 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

Uso de polímeros peine para reducir el consumo de combustible

5 La presente invención se refiere al uso de polímeros peine para reducir el consumo de combustible.

La reducción del consumo de combustible de vehículos se está convirtiendo cada vez más importante por múltiples motivos. Junto a muchas mejoras constructivas en los propios vehículos, también se realizan esfuerzos para minimizar la pérdida por agitación causada por los lubricantes, por ejemplo los aceites de motores y de las transmisiones.

Es sabido que formulaciones de aceite de motor de ahorro de combustible se distinguen por buenas propiedades de la VI. De acuerdo con ello, por una parte, deben generarse viscosidades suficientemente elevadas a altas temperaturas para obtener gruesas películas lubricantes que no se desprendan y que conduzcan a una minimización del desgaste. Por otro lado, son deseables viscosidades lo más bajas posible a bajas temperaturas, con el fin de reducir el consumo de combustible minimizando la fricción interna en el aceite de motor. Aceites de motor que presentan una viscosidad relativamente baja a bajas temperaturas, pero que se pueden utilizar a altas temperaturas, se denominan en muchos casos aceites de baja viscosidad.

20 Como es bien conocido, la formulación de aceites de motor se define por la Norma SAE J300 (SAE = siglas inglesas de Sociedad de Ingenieros Automotrices). Esta Norma clasifica los aceites de motor en los grados de viscosidad SAE xW-y, con x = 0, 5, 10, 15, 20, 35 e y = 20, 30, 40, 50, 60. Esto tiene lugar a través de la viscosidad CCS (siglas inglesas de simulador de arranque en frío, norma ASTM D5292), la viscosidad dinámica DV y el límite de fluencia YS en un viscosímetro mini-rotatorio con programa de temperatura 1 (MRV-TP1, norma ASTM D4684), la viscosidad cinemática KV (norma ASTM D445) así como la viscosidad a alta temperatura y alta cizalla HTHS (norma ASTM D4683, D4741 y D5471).

Mientras que una estrategia de formulación más reciente para aceites de motor de ahorro de combustible se ha concentrado a una KV₄₀ cinemática baja, es decir, una elevada VI cinemática (véase. K. Hedrich, M. A. Mueller, M. Fischer: "Evaluation of Ashless, Phosphorus Free and Low Sulfur Polymeric Additives that Improve the Performance of Fuel Efficient Engine Oils" en Conference Proceedings of the International Tribology Conference (ITC 2005) en Kobe / Japón), dirige la estrategia de formulación establecida a una baja viscosidad a alta temperatura y alta cizalla HTHS₉ con $\dot{\gamma}$ = 70, 80, 90 ó 100 °C, es decir, la HTHS₉ y debe ser, en la medida de lo posible, un poco menos alta que la HTHS₁₅₀ (magnitud objetivo en la formulación de SAE J300) (véase. Toshio Sakurai (comp.): "Additives for Petroleum-derived Products", Saiwai Shobou Press, 1986; A. K. Gangopadhyay, J. Sorab, P. A. Willermet, K. Schriewer, K. Fyfe, P. K. S. Lai: "Prediction of ASTM Sequence VI y VIA Fuel Economy Based on Laboratory Bench Tests", SAE Technical Paper Series 961140; N. Nakamura: Idemitsu Technical Review 43 (2000), 24; y T. Mang, W. Dresel (comps.): "Lubricants and Lubrication", Wiley-VCH, Weinheim 2001). Las estrategias de formulación más reciente y la establecida para el ahorro de combustible no son - como se detalla anteriormente - congruentes y su validez no es indiscutible.

Al mismo tiempo, los aceites de motor se definen por su viscosidad después de la cizalla KV₁₀₀. Aquí, es enteramente deseable para muchos usuarios, después de la cizalla, p. ej. por 30 ciclos de una bomba de Bosch (norma DIN 51382), estar todavía dentro de la ventana KV100 de SAE J300.

Una clase ampliamente difundida de mejoradores de VI comerciales viene dada por copolímeros de estireno-dieno hidrogenados (HSD – siglas en alemán). Estos HSD pueden estar presentes tanto en forma de estrella (-B-A)_n (documento US 4 116 917 de Shell Oil Company) como en forma de copolímeros dibloques A-B y tribloques A-B-A (documentos US 3 772 196 y US 4 788 316 de Shell Oil Company). En este caso, A representa un bloque de poliisopreno hidrogenado y B representa un núcleo de poliestireno reticulado con divinilbenceno o un bloque a base de poliestireno. La serie Infineum SV de Infineum International Ltd Abington/Reino Unido comprende productos de este tipo. Polímeros estrella típicos vienen dados por Infineum SV 200, 250 y 260. Infineum SV 150 representa un polímero de dibloques. Los productos mencionados están libres de aceites o disolventes de soporte. Especialmente, los polímeros estrella tales como Infineum SV 200 son extremadamente ventajosas con respecto a la acción de espesamiento, índice de viscosidad y estabilidad a la cizalla.

Además de ello, poli((met)acrilatos de alquilo) (PAMA – siglas en alemán) también se puede emplear para mejorar el índice de viscosidad (VI). Así, los documentos EP 0 621 293 y EP 0 699 694 de Röhm GmbH describen polímeros peine ventajosos. Una mejora adicional en el VI se puede lograr de acuerdo con la enseñanza del documento WO 2007/025837 y del documento WO 2007/003238 de RohMax Additives mediante el cumplimiento de los parámetros específicos. Una mejora en el consumo de combustible no se detalla en estas publicaciones.

El documento US 5.565.130 describe asimismo polímeros peine, basados en macromonómeros de copolímeros de olefinas, que pueden utilizarse como aditivos. Sin embargo, no cita grado de ramificación molar alguno. Además, no se describe el uso de polímeros peine para reducir el consumo de combustible en vehículos.

5 Propiedades ventajosas con respecto a la dispersión de negro de carbono (limpieza del pistón), la protección frente al desgaste y la modificación del valor de rozamiento en aceites de motor se pueden ajustar en la química de PAMA convencional mediante el injerto de compuestos de N-vinilo (la mayoría de las veces, N-vinilpirrolidona) en polímeros de base de PAMA (documento DE 1 520 696 de Röhm und Haas y documento WO 2006/007934 de RohMax Additives). VISCOPLEX® 6-950 es un PAMA de este tipo, que se puede obtener comercialmente de
10 RohMax Additives, Darmstadt/Alemania.

Las estrategias detalladas anteriormente conducen ya a una reducción en el consumo de combustible. Sin embargo, existe el deseo permanente de mejorar aún más el consumo de combustible.

15 A la vista del estado conocido de la técnica, era entonces misión de la presente invención proporcionar un aditivo que conduzca a una reducción en el consumo de combustible. En este caso, esta reducción en el consumo de combustible se puede conseguir en diferentes procedimientos de ensayo que, por lo general, tienen en cuenta un comportamiento de realización diferente. En consecuencia, el aditivo debería conducir a aceites lubricantes con una baja KV₄₀ cinemática, al igual que a una baja viscosidad a alta temperatura y alta cizalla HTHS₉ con $\vartheta = 70, 80, 90$
20 ó 100 °C, es decir, la HTHS₉ debe ser, en la medida de lo posible, un poco menos alta que la HTHS₁₅₀.

Otra misión de la invención consistía en habilitar aditivos que se puedan preparar de una manera sencilla y económica, debiendo emplearse, en particular, componentes comercialmente disponibles. En este caso, la producción debería tener lugar a escala industrial, sin que se requieran para ello instalaciones nuevas o de
25 construcción compleja.

Estos problemas, así como otros problemas no explícitamente mencionados, pero que se pueden derivar o deducir sin más a partir de los contextos discutidos a modo de introducción en esta memoria, se resuelven mediante el uso de polímeros peine, al igual que mediante el uso de una composición de aceite lubricante que contiene un polímero
30 peine con todas las características de las reivindicaciones 1 y 20. Una solución especialmente ventajosa la ofrecen los polímeros peine que se detallan en la reivindicación 3. Modificaciones convenientes del uso de acuerdo con la invención están protegidas en las reivindicaciones subordinadas.

Por consiguiente, objeto de la presente invención es el uso de polímeros peine que comprenden, en la cadena principal, unidades repetitivas que se derivan de macromonómeros a base de poliolefina, y unidades repetitivas que se derivan de monómeros de bajo peso molecular que se seleccionan del grupo que consiste en monómeros de estireno con 8 a 17 átomos de carbono, (met)acrilatos de alquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, ésteres vinílicos con 1 a 11 átomos de carbono en el grupo acilo, éteres de vinilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, fumaratos de (di)alquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, (di)maleatos de alquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, así como mezclas de estos monómeros, en donde el grado molar de ramificación está en el intervalo de 0,3 a 3,6% en moles, y el polímero peine comprende un total de al menos 80% en peso, referido al peso de las unidades repetitivas, de unidades repetitivas que se derivan de macromonómeros basados en poliolefinas y unidades repetitivas que se derivan de monómeros de bajo peso molecular seleccionados del grupo que consiste en monómeros de estireno con 8 a 17 átomos de carbono, (met)acrilatos de alquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, ésteres vinílicos con 1 a 11 átomos de carbono en el grupo acilo, éteres de vinilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, fumaratos de (di)alquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, maleatos de (di)alquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, así como mezclas de estos monómeros, para reducir el consumo de combustible de vehículos.

50 Con ello se consigue, de una manera imprevisible, proporcionar aditivos para aceites lubricantes que conduzcan a una reducción en el consumo de combustible de vehículos de motor. Con ello, esta reducción del consumo de combustible se puede lograr en el caso de diferentes modos de conducción, es decir, en el caso de los más diversos requisitos. En consecuencia, el aditivo en aceites lubricantes conduce a una baja KV₄₀ cinemática y una baja viscosidad a alta temperatura y alta cizalla HTHS₉ con $\vartheta = 70, 80, 90$ ó 100 °C, es decir, la HTHS₉ es sólo
55 ligeramente mayor que la HTHS₁₅₀.

Por otra parte, los polímeros peine presentan un perfil de propiedades especialmente favorable. Así, los polímeros peine son sorprendentemente estables frente a la cizalla, de manera que los lubricantes tienen una vida útil muy larga. Además de ello, los presentes polímeros peine son compatibles con muchos aditivos. Como resultado, los lubricantes pueden ajustarse a los más diversos requisitos. Por ejemplo, es posible preparar lubricantes con
60 excelentes propiedades de baja temperatura, que presentan los presentes polímeros peine.

Además de ello, los polímeros peine se pueden preparar de una manera sencilla y económica, pudiendo emplearse, en particular, componentes comercialmente disponibles. Además de ello, los polímeros peine se pueden preparar a escala industrial, sin que para ello se requieran instalaciones nuevas o constructivas complejas.

5 La expresión "polímero peine" utilizada en esta memoria es en sí conocida, en donde a una cadena principal polimérica, con frecuencia también conocida como "columna vertebral", están unidas cadenas laterales largas. En el presente caso, los polímeros de acuerdo con la invención presentan al menos una unidad repetitiva que se deriva de macromonómeros basados en poliolefinas. La proporción exacta resulta a través del grado molar de ramificación. La expresión "cadena principal" no significa necesariamente que la longitud de cadena de la cadena principal sea mayor que la de las cadenas laterales. Más bien, esta expresión se refiere a la composición de esta cadena. Mientras que la cadena lateral tiene proporciones muy altas de unidades repetitivas olefinicas, especialmente unidades que se derivan de alquenos o alcadienos, por ejemplo etileno, propileno, n-buteno, isobuteno, butadieno, isopreno, la cadena principal comprende porciones relativamente grandes de monómeros polares insaturados que se han detallado anteriormente.

10 15 La expresión "unidad repetitiva" es ampliamente conocida en el mundo científico. Los presentes polímeros peine se pueden obtener, preferiblemente, por medio de polimerización en los radicales de monómeros y macromonómeros de bajo peso molecular. En este caso, los dobles enlaces se abren para formar enlaces covalentes. De manera correspondiente, la unidad repetitiva resulta de los monómeros empleados. No obstante, los presentes polímeros peine también se pueden obtener por reacciones análogas a la polimerización y/o copolimerización por injerto. En este caso, la unidad repetitiva que ha reaccionado de la cadena principal se cuenta como una unidad repetitiva que se deriva de un macromonómero basado en poliolefinas. Algo similar resulta en el caso de la preparación de los polímeros peine de acuerdo con la invención mediante copolimerización por injerto.

20 25 La presente invención describe el uso de polímeros peine que, preferiblemente, presentan una alta solubilidad en aceite. La expresión "soluble en aceite" significa que se puede preparar una mezcla de un aceite base y un polímero peine que presenta al menos 0,1% en peso, preferiblemente al menos 0,5% en peso de los polímeros peine. En esta mezcla el polímero peine puede estar presente en forma dispersada y/o disuelta. La solubilidad en aceite depende, en particular, de la proporción de cadenas laterales lipófilas así como del aceite base. Esta propiedad es conocida por el experto en la técnica y se puede ajustar para el aceite base respectivo fácilmente a través de la proporción de monómeros lipófilos.

30 35 Los polímeros peine comprenden unidades repetitivas que se derivan de macromonómeros a base de poliolefinas. Macromonómeros a base de poliolefinas son conocidos en el mundo científico. Estas unidades repetitivas comprenden al menos un grupo que se deriva de poliolefinas. Las poliolefinas son conocidas en el mundo científico, y se pueden obtener por polimerización de alquenos y/o alcadienos que se componen de los elementos carbono e hidrógeno, por ejemplo alquenos C2-C10 tales como etileno, propileno, n-buteno, isobuteno, norborneno, y/o alcadienos C4-C10 tales como butadieno, isopreno, norbornadieno. Las unidades repetitivas derivadas de macromonómeros basados en poliolefinas comprenden preferiblemente al menos 70% en peso, y de manera particularmente preferida al menos 80% en peso, y de manera muy particularmente preferida al menos 90% en peso de grupos que se derivan de alquenos y/o alcadienos, referido al peso de las unidades repetitivas derivadas de macromonómeros basados en poliolefinas. En este caso, los grupos poliolefinicos pueden presentarse, en particular, también en forma hidrogenada. Junto a los grupos que se derivan de alquenos y/o alcadienos, las unidades repetitivas derivadas de macromonómeros basados en poliolefinas pueden comprender otros grupos. A ellos pertenecen pequeñas proporciones de monómeros copolimerizables. Estos monómeros son en sí conocidos y comprenden, entre otros, (met)acrilatos de alquilo, monómeros de estireno, fumaratos, maleatos, ésteres vinílicos y/o éteres de vinilo. La proporción de estos grupos basados en monómeros copolimerizables es preferiblemente a lo sumo de 30% en peso, más preferiblemente a lo sumo de 15% en peso, referido al peso de las unidades repetitivas derivadas de macromonómeros basados en poliolefinas. Además, las unidades repetitivas derivadas de macromonómeros basados en poliolefinas pueden comprender grupos de inicio y/o grupos extremos que sirven para la funcionalización o están condicionados por la preparación de unidades repetitivas derivadas de macromonómeros basados en poliolefinas. La proporción de estos grupos de inicio y/o grupos extremos es preferiblemente a lo sumo de 30% en peso, más preferiblemente a lo sumo de 15% en peso, referido al peso de las unidades repetitivas derivadas de macromonómeros basados en poliolefinas.

50 55 Preferiblemente, la media numérica del peso molecular de las unidades repetitivas que se derivan de macromonómeros basados en poliolefinas está en el intervalo de 500 a de 50000 g/mol, de manera particularmente preferida de 700 a 10000 g/mol, en particular de 1500 a 4900 g/mol y de manera muy particularmente preferida de 2000 a 3000 g/mol.

60 En el caso de la preparación de los polímeros peine mediante copolimerización de monómeros de bajo peso

molecular y macromoleculares, estos valores resultan a través de las propiedades de los monómeros macromoleculares. En el caso de reacciones análogas a la polimerización, esta propiedad resulta, por ejemplo, a partir de los macroalcoholes y/o macroaminas utilizados teniendo en cuenta las unidades repetitivas convertidas de la cadena principal. En el caso de las copolimerizaciones de injerto, la proporción de poliolefinas formadas que no ha sido incorporada en la cadena principal se puede utilizar para la conclusión de la distribución del peso molecular de la poliolefina.

Las unidades repetitivas que se derivan de macromonómeros basados en poliolefinas presentan preferiblemente una temperatura de fusión baja, que se mide por medio del DSC. Preferiblemente, la temperatura de fusión de las unidades repetitivas derivadas de los macromonómeros basados en poliolefinas es menor que o igual a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, de manera especialmente preferida es menor que o igual a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, de manera particularmente preferida menor que o igual a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. De manera muy particularmente preferida, no se puede medir temperatura de fusión alguna conforme a DSC en el caso de las unidades repetitivas que se derivan de los macromonómeros basados en poliolefinas.

Junto a las unidades repetitivas que se derivan de macromonómeros basados en poliolefinas, los polímeros peine comprenden unidades repetitivas que se derivan de monómeros de bajo peso molecular seleccionados del grupo que consiste en monómeros de estireno con 8 a 17 átomos de carbono, (met)acrilatos de alquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, ésteres vinílicos con 1 a 11 átomos de carbono en el grupo acilo, éteres de vinilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, fumaratos de (di)alquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, maleatos de (di)alquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, así como mezclas de estos monómeros. Estos monómeros son ampliamente conocidos en el mundo científico.

La expresión "bajo peso molecular" deja claro que una parte de las unidades repetitivas de la cadena principal del polímero peine tiene un bajo peso molecular. Dependiendo de la preparación, este peso molecular puede resultar del peso molecular de los monómeros utilizados para la preparación de los polímeros. El peso molecular de las unidades repetitivas de bajo peso molecular o bien de los monómeros de bajo peso molecular es preferiblemente a lo sumo de 400 g/mol , de manera particularmente preferida a lo sumo de 200 g/mol y de manera muy particularmente preferida a lo sumo de 150 g/mol .

Ejemplos de monómeros de estireno con 8 a 17 átomos de carbono son estireno, estirenos sustituidos con un sustituyente alquilo en la cadena lateral tal como, por ejemplo, α -metil-estireno y α -etilestireno, estirenos sustituidos con un sustituyente alquilo en el anillo tales como viniltolueno y p-metilestireno, estirenos halogenados tales como, por ejemplo, monocloro-estirenos, dicloro-estirenos, tribromo-estirenos y tetrabromo-estirenos.

El término "(met)acrilatos" abarca acrilatos y metacrilatos, así como mezclas de acrilatos y metacrilatos. A los (met)acrilatos de alquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol pertenecen especialmente (met)acrilatos que se derivan de alcoholes saturados, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de terc.-butilo, (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de 2-etil-hexilo, (met)acrilato de heptilo, (met)acrilato de 2-terc.-butilheptilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de 3-isopropilheptilo, (met)acrilato de nonilo, (met)acrilato de decilo; (met)acrilatos que se derivan de alcoholes insaturados tales como, p. ej., (met)acrilato de 2-propinilo, (met)acrilato de alilo, (met)acrilato de vinilo, (met)acrilato de oleilo; (met)acrilatos de cicloalquilo tales como (met)acrilato de ciclopentilo, (met)acrilato de 3-vinilciclohexilo.

(Met)acrilatos de alquilo preferidos comprenden 1 a 8, de manera particularmente preferida 1 a 4 átomos de carbono en el grupo alcohol. El grupo alcohol puede ser en este caso lineal o ramificado.

Ejemplos de ésteres vinílicos con 1 a 11 átomos de carbono en el grupo acilo son, entre otros, formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo. Ésteres vinílicos preferidos comprenden 2 a 9, de manera particularmente preferida 2 a 5 átomos de carbono en el grupo acilo. El grupo acilo puede ser en este caso lineal o ramificado.

Ejemplos de éteres de vinilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol son, entre otros, vinil-metil-éter, vinil-etil-éter, vinil-propil-éter, vinil-butil-éter. Éteres de vinilo preferidos comprenden 1 a 8, de manera particularmente preferida 1 a 4 átomos de carbono en el grupo alcohol. El grupo alcohol puede ser en este caso lineal o ramificado.

La notación "(di)éster" significa que se pueden emplear monoésteres, diésteres, así como mezclas de ésteres, en particular del ácido fumárico y/o del ácido maleico. A los fumaratos de (di)alquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol pertenecen, entre otros, fumarato de monometilo, fumarato de dimetilo, fumarato de monoetilo,

fumarato de dietilo, fumarato de metil-etilo, fumarato de monobutilo, fumarato de dibutilo, fumarato de dipentilo y fumarato de dihexilo. Fumaratos de (di)alquilo preferidos comprenden de 1 a 8, de manera particularmente preferida 1 a 4 átomos de carbono en el grupo alcohol. El grupo alcohol puede ser en este caso lineal o ramificado.

5 A los maleatos de (di)alquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol pertenecen, entre otros, maleato de monometilo, maleato de dimetilo, maleato de monoetilo, maleato de dietilo, maleato de metil-etilo, maleato de monobutilo, maleato de dibutilo. Maleatos de (di)alquilo preferidos comprenden de 1 a 8, de manera particularmente preferida de 1 a 4 átomos de carbono en el grupo alcohol. El grupo alcohol puede ser en este caso lineal o ramificado.

10 Junto a las unidades repetitivas detalladas anteriormente, los polímeros peine de acuerdo con la invención pueden comprender otras unidades repetitivas que se derivan de otros comonomeros, siendo su proporción a lo sumo de 20% en peso, preferiblemente a lo sumo de 10% en peso y de manera particularmente preferida a lo sumo de 5% en peso, referido al peso de las unidades repetitivas.

15 A ellas pertenecen también, entre otras, unidades repetitivas que se derivan de (met)acrilatos de alquilo con 11 a 30 átomos de carbono en el grupo alcohol, en particular (met)acrilato de undecilo, (met)acrilato de 5-metilundecilo, (met)acrilato de dodecilo, (met)acrilato de 2-metildodecilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de 5-metiltridecilo, (met)acrilato de tetradecilo, (met)acrilato de pentadecilo, (met)acrilato de hexadecilo, (met)acrilato de 2-metilhexadecilo, (met)acrilato de heptadecilo, (met)acrilato de 5-isopropilheptadecilo, (met)acrilato de 4-terc.-butilooctadecilo, (met)acrilato de 5-etilooctadecilo, (met)acrilato de 3-isopropilooctadecilo, (met)acrilato de octadecilo, (met)acrilato de nonadecilo, (met)acrilato de eicosilo, (met)acrilato de cetileicosilo, (met)acrilato de estearileicosilo, (met)acrilato de docosilo y/o (met)acrilato de eicosiltetracontilo.

25 A ellas pertenecen también unidades repetitivas que se derivan de monómeros funcionalizados con oxígeno y nitrógeno dispersantes, que se enumeran a continuación a modo de ejemplo:

A ellas pertenecen, entre otras, unidades repetitivas que se derivan de (met)acrilatos de aminoalquilo tales como

(met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo,

(met)acrilato de N,N-dimetilaminopropilo,

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

(met)acrilato de N,N-dibutilaminohexadecilo.

A ellas pertenecen, entre otras, unidades repetitivas que se derivan de aminoalquil(met)acrilamidas tales como N,N-dimetilaminopropil(met)acrilamida.

35 A ellas pertenecen, entre otras, unidades repetitivas que se derivan de hidroxialquil(met)acrilatos tales como 3-hidroxiopropil(met)acrilato,

3,4-dihidroxibutil(met)acrilato,

2-hidroxietil(met)acrilato,

40 2-hidroxiopropil(met)acrilato,

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

1,10-decanodiol(met)acrilato.

A ellas pertenecen, entre otras, unidades repetitivas que se derivan de (met)acrilatos heterocíclicos tales como

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

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

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

N-metacriloilmorfolina,

N-metacriloil-2-pirrolidinona,

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

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

A ellas pertenecen, entre otras, unidades repetitivas que se derivan de compuestos de vinilo heterocíclicos tales como 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, 3-etil-4-vinilpiridina, 2,3-dimetil-5-vinilpiridina, vinilpirimidina, vinilpiperidina, 9-vinilcarbazol, 3-vinilcarbazol, 4-vinilcarbazol, 1-vinilimidazol, 2-metil-1-vinilimidazol, N-vinilpirrolidona, N-vinilpirrolidina, 3-vinilpirrolidina, N-vinilcaprolactama, N-vinilbutirolactama, viniloxolano, vinilfurano, viniloxazoles y viniloxazoles hidrogenados.

Los monómeros etilénicamente insaturados precedentemente mencionados se pueden emplear individualmente o como mezclas. Además, es posible variar la composición de monómero durante la polimerización de la cadena principal con el fin de obtener estructuras definidas tales como, por ejemplo, copolímeros de bloques o polímeros de injerto.

Polímeros peine a utilizar de acuerdo con la invención presentan un grado molar de ramificación en el intervalo de 0,3% en moles a 3,6% en moles. Ventajas particulares se alcanzan mediante polímeros peine cuyo grado de ramificación está en el intervalo de 0,3% a 1,1% en moles, preferiblemente de 0,4 a 1,0% en moles de manera particularmente preferida de 0,4 a 0,6% en moles. El grado molar de ramificación del polímero peine f_{rama} se calcula conforme a la fórmula

$$f_{\text{rama}} = \frac{\sum_{a=1}^A n_a}{\sum_{a=1}^A n_a + \sum_{b=1}^B n_b}$$

con

A = número de tipos de unidades repetitivas que se derivan de macromonómeros basados en poliolefinas,

B = número de tipos de unidades repetitivas que se derivan de monómeros de bajo peso molecular seleccionados del grupo que consiste en monómeros de estireno con 8 a 17 átomos de carbono, (met)acrilatos de alquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, ésteres vinílicos con 1 a 11 átomos de carbono en el grupo acilo, éteres de vinilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, fumaratos de (di)alquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, maleatos de (di)alquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, así como mezclas de estos monómeros,

n_a = número de las unidades repetitivas que se derivan de macromonómeros basados en poliolefinas del tipo a en la molécula de polímero peine,

n_b = número de las unidades repetitivas que se derivan de monómeros de bajo peso molecular seleccionados del grupo que consiste en monómeros de estireno con 8 a 17 átomos de carbono, (met)acrilatos de alquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, ésteres vinílicos con 1 a 11 átomos de carbono en el grupo acilo, éteres de vinilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, fumaratos de (di)alquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, maleatos de (di)alquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, así como mezclas de estos monómeros, de tipo b en la molécula de polímero peine.

El grado molar de ramificación resulta generalmente de la relación de los monómeros empleados, en el caso de que el polímero peine haya sido preparado por copolimerización de monómeros de bajo peso molecular y macromoleculares. Para el cálculo, se puede emplear en este caso la media numérica del peso molecular del macromonómero.

Conforme a un aspecto particular de la presente invención, el polímero peine, en particular la cadena principal del polímero peine, puede presentar una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -60 a 110 °C, preferiblemente en el intervalo de -30 a 100 °C, de manera particularmente preferida en el intervalo de 0 a 90 °C y de manera muy particularmente preferida en el intervalo de 20 a 80 °C. La temperatura de transición vítrea se determina por DSC. La temperatura de transición vítrea se puede estimar a través de la temperatura de transición vítrea de los homopolímeros correspondientes, teniendo en cuenta las proporciones de las unidades repetitivas en la cadena principal.

En el caso de que el polímero peine se haya obtenido por reacción análoga a la polimerización o por copolimerización por injerto, el grado molar de ramificación resulta por métodos conocidos para la determinación de la conversión.

La proporción de al menos 80% en peso, preferiblemente al menos 90% en peso de unidades repetitivas de bajo peso molecular, que se derivan de monómeros seleccionados del grupo que consiste en monómeros de estireno con 8 a 17 átomos de carbono, (met)acrilatos de alquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, ésteres

vinílicos con 1 a 11 átomos de carbono en el grupo acilo, éteres de vinilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, fumaratos de (di)alquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, maleatos de (di)alquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, así como mezclas de estos monómeros y de unidades repetitivas que se derivan de macromonómeros basados en poliolefinas, se refiere al peso de las unidades repetitivas. Junto a las unidades repetitivas, los polímeros comprenden además, por lo general, grupos de inicio y grupos terminales que pueden formarse mediante reacciones de iniciación y reacciones de terminación. Conforme a un aspecto particular de la presente invención, el dato de al menos 80% en peso, preferiblemente al menos 90% en peso de unidades repetitivas de bajo peso molecular, que se derivan de monómeros seleccionados del grupo que consiste en monómeros de estireno con 8 a 17 átomos de carbono, (met)acrilatos de alquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, ésteres vinílicos con 1 a 11 átomos de carbono en el grupo acilo, éteres de vinilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, fumaratos de (di)alquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, maleatos de (di)alquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, así como mezclas de estos monómeros y de unidades repetitivas que se derivan de macromonómeros basados en poliolefinas, se refiere al peso total de los polímeros peine. El polímero peine presenta preferiblemente 8 a 30% en peso, de manera particularmente preferida 10 a 26% en peso de unidades repetitivas que se derivan de macromonómeros basados en poliolefinas, basado en el peso total de las unidades repetitivas. La polidispersidad de los polímeros peine es obvia para el experto en la materia. Por tanto, estos datos se basan en un valor medio en todos los polímeros peine.

De particular interés son, entre otros, polímeros peine que presentan preferiblemente un peso molecular medio ponderal M_w en el intervalo de 50.000 a 1.000.000 g/mol, de manera particularmente preferida de 100.000 a 500.000 g/mol y de manera muy particularmente preferida de 150.000 a 450.000 g/mol.

El peso molecular medio numérico M_n puede estar preferiblemente en el intervalo de 20.000 a 800.000 g/mol, de manera particularmente preferida de 40.000 a 200.000 g/mol y de manera muy particularmente preferida de 50.000 a 150.000 g/mol.

Además de ello, son convenientes polímeros peine, cuyo índice de polidispersidad M_w/M_n se encuentra en el intervalo de 1 a 5, de manera particularmente preferida en el intervalo de 2,5 a 4,5. El peso molecular numérico y el peso molecular medio ponderal se pueden determinar por procedimientos conocidos, por ejemplo la cromatografía de permeación en gel (GPC).

Conforme a una ejecución particular de la presente invención, los polímeros peine pueden ser modificadas especialmente por injerto con monómeros dispersantes. Por monómeros dispersantes se entienden, en particular, monómeros con grupos funcionales, a través de los cuales las partículas, especialmente las partículas de negro de carbono, se pueden mantener en disolución. A ellos pertenecen, en particular, los monómeros detallados anteriormente que se derivan de monómeros funcionalizados con oxígeno y nitrógeno, en particular de compuestos de vinilo heterocíclicos. Mediante esta forma de realización se pueden conseguir, entre otros, propiedades ventajosas con respecto a la dispersión de negro de carbono, limpieza del pistón y protección contra el desgaste.

Los polímeros peine se pueden preparar de diversas maneras. Un procedimiento preferido consiste en la copolimerización en los radicales libres, en sí conocida, de monómeros de bajo peso molecular y monómeros macromoleculares.

Así, estos polímeros pueden resultar, en particular, mediante polimerización en los radicales libres, así como procedimientos relacionados de la polimerización controlada en los radicales, por ejemplo ATRP (= siglas inglesas de polimerización en los radicales por transferencia de átomos) o RAFT (= siglas inglesas de transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible).

La polimerización en los radicales libres habitual se explica, entre otros, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, sexta edición. En general, para ello se emplean un iniciador de la polimerización así como un transmisor de la cadena.

A los iniciadores utilizables pertenecen, entre otras, las series de iniciadores azo bien conocidas en el mundo científico tales como AIBN y 1,1-azo-bisciclohexanocarbonitrilo, así como compuestos peroxi tales como peróxido de metil-etil-cetona, peróxido de acetilacetona, peróxido de dilaurilo, 2-etil-hexanoato de terc.-butilo, peróxido de cetona, peroxoato de terc.-butilo, peróxido de metil-isobutil-cetona, peróxido de ciclohexanona, peróxido de dibenzoilo, peroxi-benzoato de terc.-butilo, peroxiisopropilcarbonato de terc.-butilo, 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano, peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc.-butilo, peróxido de dicumilo, 1,1-bis (terc.-butilperoxi)ciclohexano, 1,1-bis(terc.-butilperoxi)3,3,5-trimetilciclohexano, hidroperóxido de cumilo, hidroperóxido de terc.-butilo, peroxidicarbonato de bis(4-terc.-butilciclohexilo), mezclas de dos o más de los compuestos antes mencionados entre sí, así como mezclas de los compuestos antes mencionados con

compuestos que no se han mencionado y que pueden formar asimismo radicales libres. Como transmisores de la cadena se adecuan, en particular, mercaptanos solubles en aceite tales como, por ejemplo, n-dodecilmercaptano o 2-mercaptoetanol, o también transmisores de la cadena de la clase de los terpenos tal como, por ejemplo, terpinoleno.

5 El procedimiento ATRP es en sí conocido. Se supone que en este caso se trata de una polimerización en los radicales libres "viva", sin que tenga que tener lugar una limitación por la descripción del mecanismo. En estos procedimientos, un compuesto de metal de transición se hace reaccionar con un compuesto que tiene un grupo átomo transferible. En este caso, se transfiere el grupo átomo transferible al compuesto de metal de transición, con lo cual se oxida el metal. En el caso de esta reacción se forma un radical que se añade a grupos etilénicos. Sin embargo, la transferencia del grupo átomo al compuesto de metal de transición es reversible, de modo que el grupo átomo se transfiere de nuevo a la creciente cadena de polímero, con lo que se forma un sistema de polimerización controlada. La estructura del polímero, el peso molecular y la distribución del peso molecular se pueden controlar de manera correspondiente.

10 Esta realización de la reacción se describe, por ejemplo, por J-S. Wang, et al., J. Am. Chem. Soc., vol. 117, págs. 5614-5615 (1995), por Matyjaszewski, Macromolecules, vol. 28, págs. 7901-7910 (1995). Además de ello, las solicitudes de patente WO 96/30421, WO 97/47661, WO 97/18247, WO 98/40415 y WO 99/10387 dan a conocer variantes de la ATRP explicada anteriormente.

15 Además de ello, los polímeros se pueden obtener, por ejemplo, también a través de métodos RAFTA. Este procedimiento se representa en detalle, por ejemplo, en el documento WO 98/01478 y el documento WO 2004/083169, a los que se hace explícitamente referencia para fines de divulgación.

20 La polimerización puede llevarse a cabo a presión normal, presión reducida o presión elevada. También, la temperatura de polimerización no es crítica. Sin embargo, se encuentra generalmente en el intervalo de -20 ° - 200 °C, preferiblemente 50 ° - 150 °C, y de manera particularmente preferida 80 ° -130 °C.

25 La polimerización puede llevarse a cabo con o sin disolvente. El término disolvente se debe entender en este caso en un sentido amplio. La elección del disolvente tiene lugar según la polaridad de los monómeros empleados, empleándose preferiblemente aceite 100N, gasóleo ligero y/o hidrocarburos aromáticos, por ejemplo tolueno o xileno.

30 Los monómeros de bajo peso molecular, a emplear para la preparación de los polímeros peine en una copolimerización en los radicales libres se pueden adquirir en el comercio.

35 Los macromonómeros presentan exactamente un doble enlace, que es preferiblemente terminal.

40 En este caso, el doble enlace puede estar presente condicionado por la preparación de los macromonómeros. Por ejemplo, de esta forma resulta, en el caso de una polimerización catiónica de isobutileno, un poliisobutileno (PIB) que presenta un doble enlace terminal.

45 Además de ello, los grupos poliolefinicos funcionalizados se pueden convertir en un macromonómero mediante reacciones adecuadas.

50 Por ejemplo, macroalcoholes y/o macroaminas basados en poliolefinas se pueden someter a una transesterificación o aminólisis con monómeros de bajo peso molecular que comprenden al menos un grupo éster insaturado tal como, por ejemplo, (met)acrilato de metilo o (met)acrilato de etilo.

55 Esta transesterificación es ampliamente conocida. Por ejemplo, para este fin se puede emplear un sistema de catalizador heterogéneo tal como una mezcla de hidróxido de litio/óxido de calcio (LiOH/CaO), hidróxido de litio puro (LiOH), metanolato de litio (LiOMe) o metanolato de sodio (NaOMe) o un sistema de catalizador homogéneo tal como el titanato de isopropilo (Ti(OiPr)₄) o el óxido de dioctil-estaño (Sn(Oct)₂O). La reacción representa una reacción de equilibrio. Por lo tanto, el alcohol de bajo peso molecular liberado se separa habitualmente, por ejemplo, por destilación.

60 Además de ello, estos macromonómeros se pueden obtener por una esterificación directa o amidación directa, partiendo, por ejemplo, de ácido metacrílico o anhídrido del ácido metacrílico, preferiblemente bajo catálisis ácida mediante ácido p-toluenosulfónico o ácido metanosulfónico, o a partir del ácido metacrílico libre por el método de DCC (diciclohexilcarbodiimida).

Además de ello, el presente alcohol o la amida se pueden transformar en un macromonomero por reacción con un cloruro de ácido tal como cloruro del ácido (met)acrílico.

5 Además de ello, existe la posibilidad también de preparar un macroalcohol a través de la reacción del doble enlace del PIB terminal, tal como resulta en el caso de PIB catiónicamente polimerizado, con anhídrido del ácido maleico (reacción EN) y posterior reacción con un α,ω -aminoalcohol.

10 Además de ello, macromonomeros adecuados se pueden obtener por reacción de un doble enlace del PIB terminal con ácido metacrílico o por una alquilación de Friedel-Crafts del doble enlace del PIB en estireno.

Preferiblemente, en las preparaciones de los macromonomeros detallados anteriormente se emplean inhibidores de la polimerización tal como, p. ej. el radical 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidino-oxilo y/o hidroquinona-monometil-éter.

15 Los macroalcoholes y/o macroaminas basados en poliolefinas a utilizar para las reacciones detalladas anteriormente se pueden preparar de una manera conocida.

Además de ello, algunos de estos macroalcoholes y/o macroaminas se pueden adquirir, en parte, en el comercio.

20 A las macroaminas adquiribles en el comercio pertenecen, por ejemplo, Kerocom® PIBA 03. Kerocom® PIBA 03 es un poliisobutileno (PIB) de $M_n = 1000$ g/mol NH_2 -funcionalizado en aproximadamente 75% en peso, que es suministrado como un concentrado de aproximadamente 65% en peso en hidrocarburos alifáticos por BASF AG (Ludwigshafen, Alemania).

25 Otro producto es Kraton Liquid® L-1203, un polibutadieno hidrogenado OH-funcionalizado en aproximadamente 98% en peso (también denominado copolímero de olefina OCP) con aproximadamente en cada caso 50% 1,2-unidades repetitivas y 1,4-unidades repetitivas de $M_n = 4200$ g/mol de Kraton Polymers GmbH (Eschborn, Alemania).

30 Otros proveedores de macroalcoholes adecuados a base de polibutadieno hidrogenado son Cray Valley (París), como filial de Total (París), o bien Sartomer Company (Exton/PA/EE.UU.).

35 La preparación de macroaminas se describe, por ejemplo, en el documento EP 0 244 616 de BASF AG. La preparación de las macroaminas tiene lugar en este caso a través de oxidación y aminación, preferiblemente de poliisobutileno. El poliisobutileno ofrece la ventaja de que no presenta cristalización a bajas temperaturas.

40 Macroalcoholes ventajosos pueden prepararse, además, de acuerdo con las patentes conocidas de BASF AG, ya sea a través de hidrobioración (documento WO 2004/067583) de poliisobutileno altamente reactivo HR-PIB (documento EP 0 628 575), que contiene una elevada proporción de dobles enlaces α terminales, o por oxidación seguido de hidrogenación (documento EP 0 277 345). En comparación con la oxidación e hidrogenación, la hidrobioración proporciona funcionalidades de alcoholes superiores.

45 Macroalcoholes preferidos a base de polibutadienos hidrogenados se pueden obtener de acuerdo con el documento GB 2270317 de Shell Internationale Research Maatschappij. Una elevada proporción de 1,2-unidades repetitivas de aproximadamente 60% y más puede conducir a temperaturas de cristalización claramente más bajas.

50 Los macromonomeros detallados anteriormente también se pueden adquirir, en parte, en el comercio tal como, p. ej. el Kraton Liquid® L-1253 preparado a partir de Kraton Liquid® L-1203, un polibutadieno hidrogenado funcionalizado con metacrilato en aproximadamente 96% en peso con aproximadamente en cada caso 50% de 1,2-unidades repetitivas y 1,4-unidades repetitivas de Kraton Polymers GmbH (Eschborn, Alemania).

La síntesis del Kraton® L-1253 tuvo lugar de acuerdo con el documento GB 2270317 de Shell Internationale Research Maatschappij.

55 Macromonomeros basados en poliolefinas y su preparación también se detallan en los documentos EP 0 621 293 y EP 0 699 694.

Junto a una copolimerización en los radicales libres, anteriormente expuesta, de macromonomeros y monómeros de bajo peso molecular, los polímeros peine se pueden obtener mediante reacciones análogas a la polimerización.

60

En estas reacciones, se prepara en primer lugar un polímero de una manera conocida a partir de monómeros de bajo peso molecular, el cual se hace reaccionar a continuación. En este caso, la cadena principal de un polímero peine puede sintetizarse a partir de un monómero reactivo tal como anhídrido del ácido maleico, ácido metacrílico o bien metacrilato de glicidilo y otros monómeros de la cadena principal de cadena corta no reactivos. En este caso, pueden encontrar aplicación los sistemas iniciadores detallados anteriormente tal como perbenzoato de t-butilo o per-2-etilhexanoato de t-butilo, y reguladores tal como n-dodecilmercaptano.

En una etapa adicional, por ejemplo en una alcoholisis o aminolisis, se pueden generar las cadenas laterales, a las que también se denominan brazos. En este caso, se pueden emplear los macroalcoholes y/o macroaminas detallados anteriormente.

La reacción del polímero de la cadena principal formada inicialmente con macroalcoholes y/o macroaminas corresponde esencialmente a las reacciones antes detalladas de los macroalcoholes y/o macroaminas con compuestos de bajo peso molecular.

Así, los macroalcoholes y/o macroaminas se pueden hacer reaccionar para formar los polímeros peine en reacciones de injerto en sí conocidas, por ejemplo a las funcionalidades anhídrido del ácido maleico o ácido metacrílico presentes en el polímero de la cadena principal bajo catálisis, p. ej. mediante ácido p-toluenosulfónico o ácido metanosulfónico para dar ésteres, amidas o imidas. Mediante adición de alcoholes de bajo peso molecular y/o aminas tales como n-butanol o N-(3-aminopropil)-morfolina, esta reacción análoga a la polimerización se lleva a cabo para completar las conversiones, especialmente en el caso de las cadenas principales de anhídrido del ácido maleico.

En el caso de funcionalidades glicidilo en la cadena principal, se puede llevar a cabo una adición del macroalcohol y/o de la macroamina con el fin de formar polímeros peine.

Además de ello, los macroalcoholes y/o las macroaminas se pueden hacer reaccionar mediante una alcoholisis análoga a la polimerización o aminolisis con una cadena principal que contiene funcionalidades éster de cadena corta con el fin de generar polímeros peine.

Junto a la reacción del polímero de la cadena principal con compuestos macromoleculares, polímeros adecuadamente funcionalizados, que se han obtenido mediante reacción de monómeros de bajo peso molecular, pueden hacerse reaccionar con otros monómeros de bajo peso molecular bajo formación de polímeros peine. En este caso, el polímero de la cadena principal preparado inicialmente presenta una pluralidad de funcionalidades que sirven como iniciadores de múltiples polimerizaciones de injerto.

Así, se puede iniciar una polimerización catiónica múltiple de i-buteno, la cual conduce a polímeros peine con brazos laterales de poliolefina. Adecuados para este tipo de copolimerizaciones de injerto son también los procedimientos ATRP y/o RAFT detallados anteriormente con el fin de obtener polímeros peine con una arquitectura definida.

Conforme a un aspecto particular de la presente invención, el polímero peine presenta una baja proporción de dobles enlaces olefínicos. Preferiblemente, el índice de yodo es menor que o igual a 0,2 g por g de polímero peine, de manera particularmente preferida menor que o igual a 0,1 g por g de polímero peine. Esta proporción puede determinarse de acuerdo con la norma DIN 53241 después de retirar durante 24 horas el aceite de soporte y monómeros residuales de bajo peso molecular a 180 °C en vacío.

Convenientemente, el polímero peine puede presentar unidades repetitivas que se derivan de metacrilato de n-butilo y/o de acrilato de n-butilo. De manera particularmente ventajosa, la proporción de unidades repetitivas que se derivan de metacrilato de n-butilo y/o acrilato de n-butilo puede ser preferiblemente de al menos 50% en peso, de manera particularmente preferida de al menos 60% en peso, basado en el peso total de las unidades repetitivas.

Conforme a una modificación preferida de la presente invención, el polímero peine puede presentar unidades repetitivas que se derivan de estireno. La proporción de unidades repetitivas que se derivan de estireno puede estar en el intervalo de 0,1 a 30% en peso, de manera particularmente preferida 5 a 25% en peso.

Ventajas sorprendentes las pueden exhibir en particular polímeros peine que presentan unidades repetitivas que se derivan de (met)acrilatos de alquilo con 11-30 átomos de carbono en el radical alquilo. Convenientemente, la proporción de unidades repetitivas que se derivan de (met)acrilatos de alquilo con 11 a 30 átomos de carbono en el radical alquilo puede estar en el intervalo de 0,1 a 15% en peso, de manera particularmente preferida de 1 a 10% en peso.

Conforme a un aspecto particular de la presente invención, el polímero peine presenta preferiblemente unidades repetitivas que se derivan de estireno, y unidades repetitivas que se derivan de metacrilato de n-butilo. Preferiblemente, la relación en peso de unidades repetitivas de estireno y unidades repetitivas de metacrilato de n-butilo está preferiblemente en el intervalo de 1:1 a 1:9, de manera particularmente preferida de 1:2 a 1:8.

5 Conforme a otra forma de realización preferida de la presente invención, el polímero peine presenta preferiblemente unidades repetitivas que se derivan de estireno, y unidades repetitivas que se derivan de acrilato de n-butilo. Preferiblemente, la relación en peso de unidades repetitivas de estireno y unidades repetitivas de acrilato de n-butilo está en el intervalo de 1:1 a 1:9, de manera particularmente preferida de 1:2 a 1:8.

10 Según otro aspecto preferido de la presente invención, el polímero peine presenta preferiblemente unidades repetitivas que se derivan de metacrilato de metilo, y unidades repetitivas que se derivan de metacrilato de n-butilo. Preferiblemente, la relación en peso de unidades repetitivas de metacrilato de metilo y unidades repetitivas de metacrilato de n-butilo está en el intervalo de 1:1 a 0:100, de manera particularmente preferida de 3:7 a 0:100.

15 Preferiblemente, el polímero peine de acuerdo con la invención puede emplearse en una composición de aceite lubricante. Una composición de aceite lubricante comprende al menos un aceite lubricante.

20 A los aceites lubricantes pertenecen, en particular, aceites minerales, aceites sintéticos y aceites naturales.

Los aceites minerales son en sí conocidos y se pueden adquirir en el comercio. Por lo general, se obtienen a partir de petróleo o aceite crudo por destilación y/o refinado y, eventualmente, otros procesos de purificación y de acabado, cayendo bajo la expresión aceite mineral, en particular, las fracciones de elevado punto de ebullición del aceite crudo o petróleo. En general, el punto de ebullición del aceite mineral es superior a 200 °C, preferiblemente superior a 300 °C, a 5000 Pa. Es igualmente posible la producción por carbonización de aceite de esquisto, coquización de hulla bituminosa, destilación de lignito con exclusión del aire, así como la hidrogenación de carbón bituminoso o lignito. Por consiguiente, los aceites minerales presentan, dependiendo de su origen, diferentes proporciones de hidrocarburos aromáticos, cíclicos, ramificados y lineales.

30 En general, se distingue entre fracciones de base parafínica, nafténicas y aromáticas en aceites crudos o aceites minerales, representando las expresiones fracción de base parafínica iso-alcanos de cadena más larga o bien altamente ramificados, y representando fracción nafténica cicloalcanos. Además de ello, los aceites minerales, dependiendo de su origen y acabado, presentan diferentes fracciones de n-alcanos, iso-alcanos con un bajo grado de ramificación, las denominadas parafinas ramificadas con monometilo, y compuestos con heteroátomos, en particular O, N y/o S, a las que se atribuyen propiedades polares condicionadas. Sin embargo, la asignación es difícil, ya que las moléculas de alcano individuales pueden presentar tanto grupos ramificados de cadena larga como radicales cicloalcano y fracciones aromáticas. Para los fines de la presente invención, la asignación puede efectuarse, por ejemplo, conforme a la norma DIN 51 378. Fracciones polares también se pueden determinar conforme a la norma ASTM D 2007.

40 La proporción de los n-alcanos en aceites minerales preferidos es menor que 3% en peso, la fracción de los compuestos con contenido en O, N y/o S es menor que 6% en peso. La fracción de los componentes aromáticos y de las parafinas ramificadas con monometilo se encuentra generalmente en cada caso en el intervalo de 0 a 40% en peso. Conforme a un aspecto interesante, el aceite mineral comprende principalmente alcanos nafténicos y de base parafínica que presentan generalmente más de 13, preferiblemente más de 18 y de manera particularmente preferida más de 20 átomos de carbono. La proporción de estos compuestos es generalmente mayor que o igual a 60% en peso, preferiblemente mayor que o igual a 80% en peso, sin que con ello deba tener lugar una limitación. Un aceite mineral preferido contiene 0,5 a 30% en peso de fracciones aromáticas, 15 a 40% en peso de fracciones nafténicas, 35 a 80% en peso de fracciones de base parafínica, hasta 3% en peso de n-alcanos y 0,05 a 5% en peso de compuestos polares, basado en cada caso en el peso total del aceite mineral.

Un análisis de aceites minerales particularmente preferidos, que se efectúa por procedimientos convencionales tales como separación de urea y cromatografía líquida en gel de sílice muestra, por ejemplo, los siguientes constituyentes, refiriéndose los datos en porcentaje al peso total del aceite mineral utilizado en cada caso:

55 n-alcanos con aprox. 18 a 31 átomos de C:

0,7 - 1,0%,

alcanos ligeramente ramificados con 18 a 31 átomos de C:

1,0 - 8,0%,

componentes aromáticos con 14 a 32 átomos de C:

60 0,4 - 10,7%,

iso- y cicloalcanos con 20 a 32 átomos de C:

60,7 - 82,4%,
 compuestos polares:
 0,1 - 0,8%,
 pérdida:
 5 6,9 - 19,4%.

Una clase mejorada de aceites minerales (reducido contenido de azufre, reducido contenido de nitrógeno, alto índice de viscosidad, bajo punto de fluidez) viene dada por el tratamiento con hidrógeno de los aceites minerales (hidro-isomerización, hidrocrackeo, hidrotreatmento, hidroacabado). En este caso, en presencia de hidrógeno, se reducen esencialmente las fracciones aromáticas y se constituyen fracciones nafténicas.

10 Informaciones valiosas con respecto al análisis de aceites minerales, así como una lista de los aceites minerales que presentan una composición diferente se encuentran, por ejemplo, en la Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición en CD-ROM, 1997, clave "lubricantes y productos relacionados".

15 Los aceites sintéticos comprenden, entre otros, ésteres orgánicos, por ejemplo diésteres y poliésteres, polialquilenglicoles, poliéteres, hidrocarburos sintéticos, especialmente poliolefinas, entre los que se da preferencia a las polialfaolefinas (PAO), aceites de silicona y éteres de perfluoroalquilo. Además de ello, se pueden emplear aceites de base sintética de procedencia de procesos de gas a líquido (GTL – siglas en inglés), carbón a líquido (CTL– siglas en inglés) o biomasa a líquido (BTL– siglas en inglés). Por lo general, son algo más caros que los
 20 aceites minerales, pero tienen ventajas con respecto a su rendimiento.

Los aceites naturales son aceites de origen animal o vegetal tales como, por ejemplo, aceites de pata de buey o aceites de jojoba.

25 Los aceites base para formulaciones de aceite lubricante se dividen en grupos de acuerdo con el API (Instituto Americano del Petróleo). Los aceites minerales se dividen en el grupo I (no tratados con hidrógeno) y, dependiendo del grado de saturación, contenido de azufre e índice de viscosidad, en los grupos II y III (ambos tratados con hidrógeno). Las PAOs corresponden al grupo IV. Todos los otros aceites base están comprendidos en el grupo V.

30 Estos aceites lubricantes también pueden emplearse en forma de mezclas y son en muchos casos adquiribles en el comercio.

La concentración del polímero peine en la composición de aceite lubricante se encuentra en el intervalo de 0,1 a 40% en peso, de manera particularmente preferida en el intervalo de 0,2 - 20% en peso y de manera muy
 35 particularmente preferida en el intervalo de 0,5 - 10% en peso, referido al peso total de la composición.

Junto a los componentes mencionados anteriormente, una composición de aceite lubricante puede contener otros aditivos y sustancias añadidas. Aditivos preferidos pueden estar basados, en particular, en un poli((met)acrilato de alquilo) lineal con 1 a 30 átomos de carbono en el grupo alcohol (PAMA). A estos aditivos pertenecen, entre otros,
 40 aditivos DI (dispersantes, detergentes, antiespumantes, inhibidores de la corrosión, antioxidantes, aditivos protectores contra el desgaste y aditivos de presión extrema, modificadores del valor de rozamiento), mejoradores del punto de fluidez (de manera particularmente preferida a base de poli((met)acrilato de alquilo) con 1 a 30 átomos de carbono en el grupo alcohol) y/o colorantes.

45 Además de ello, las composiciones de aceite lubricante que se detallan en esta memoria pueden presentarse, junto con los polímeros peine de acuerdo con la invención, también en mezclas con mejoradores del VI convencionales. A éstas pertenecen copolímeros especialmente hidrogenados de estireno-dieno (HSD, documentos US 4.116.917, US 3 772.196 y US 4 788 316 de Shell Oil Company), especialmente a base de butadieno e isopreno, al igual que copolímeros de olefina (OCP, K. Marsden: "Literature Revision of OCP Viscosity Modifiers",
 50 Lubrication Science 1 (1988), 265), en particular del tipo poli(etileno-co-propileno), que a menudo también pueden estar presentes N/O-funcionales con efecto dispersante, o PAMA, que a menudo pueden estar presentes N-funcionales con propiedades aditivas ventajosas (de refuerzo) como dispersantes, aditivos protectores antidesgaste y/o modificadores del valor de rozamiento (documento DE 1 520 696 de Röhm und Haas, documento WO 2006/007934 de RohMax Additives).

55 Las compilaciones de mejoradores del VI y mejoradores del punto de fluidez de aceites lubricantes, en particular de aceites de motor, se exponen, por ejemplo, en T. Mang, W. Dresel (comps.): "Lubricants and Lubrication", Wiley-VCH, Weinheim 2001; R.M. Mortier, S.T. Orszulik (comps.): "Chemistry and Technology of Lubricants", Blackie Academic & Professional, Londres 1992; o J. Bartz: "Additive für Schmierstoffe", Expert-Verlag, Renningen-Malmsheim 1994.
 60

Agentes dispersantes (dispersantes) apropiados incluyen, entre otros, derivados de poli(isobutileno), p. ej. poli(isobutileno)succinimidas (PIBSI); oligómeros de etileno-propileno con funcionalidades N/O.

5 A los detergentes preferidos pertenecen, entre otros, compuestos que contienen metales tales como, por ejemplo, fenolatos; salicilatos; tiofosfonatos, especialmente tiopirofosfonatos, tiofosfonatos y fosfonatos; sulfonatos y carbonatos. Como metales, estos compuestos pueden contener, en particular, calcio, magnesio y bario. Estos compuestos pueden emplearse preferiblemente en forma neutra o sobrebasificados.

10 De particular interés son, además, antiespumantes, dividiéndose éstos en muchos casos en antiespumantes que contienen silicona y exentos de silicona. A los antiespumantes con contenido en silicona pertenecen, entre otros, poli(dimetilsiloxano) lineal y poli(dimetilsiloxano) cíclico. Como antiespumantes exentos de silicona se pueden emplear en muchos casos poliéteres, p. ej. poli(etilenglicol) o fosfato de tributilo.

15 Conforme a una ejecución particular, las composiciones de aceite lubricante de acuerdo con la invención pueden comprender inhibidores de la corrosión. Estos se dividen, en muchos casos, en aditivos anti-herrumbre y pasivadores/desactivadores de metales. Como aditivos anti-herrumbre pueden emplearse, entre otros, sulfonatos tales como, por ejemplo, sulfonatos del petróleo o alquilbencenosulfonatos sintéticos (en muchos casos sobrebasificados), p. ej. dinonilnaftenosulfonato; derivados de ácidos carboxílicos tales como, por ejemplo, lanolina (grasa de lana), parafinas oxidadas, naftenatos de zinc, ácidos succínicos alquilados, ácido 4-nonilfenoxi-acético, amidas e imidas (N-acilsarcosina, derivados de imidazolina); ésteres del ácido mono- y di-alkilfosfórico neutralizados con aminas; morfolina; dicitclohexilamina o dietanolamina. A los pasivadores/desactivadores de metales pertenecen, entre otros, benzotriazol, toliltriazol, 2-mercaptobenzotiazol, dialquil-2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol; N,N'-disalicilidenetilendiamina, N,N'-disalicilidenpropilendiamina; dialquilditiofosfatos de zinc y ditiocarbamatos de dialquilo.

25 Otro grupo preferido de aditivos lo representan los antioxidantes. A los antioxidantes pertenecen, por ejemplo, fenoles tales como, por ejemplo 2,6-di-terc.-butilfenol (2,6-DTB), hidroxitolueno butilado (BHT), 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol, 4,4'-metilen-bis(2,6-di-terc.-butilfenol); aminas aromáticas, especialmente difenilaminas alquiladas, N-fenil-1-naftilamina (PNA), 2,2,4-trimetildihidroquinona (TMQ) polimérica; compuestos que contienen azufre y fósforo tales como, por ejemplo, ditiolosfosfatos de metales, p. ej. ditiolosfosfatos de zinc (ZnDTP), "triésteres OOS" = productos de reacción de ácido ditiolosfórico con dobles enlaces activados a partir de olefinas, ciclopentadieno, norbornadieno, α -pineno, polibuteno, ésteres del ácido acrílico, ésteres del ácido maleico (exentos de cenizas en la combustión); compuestos organosulfurados tales como, por ejemplo, sulfuros de dialquilo, sulfuros de diarilo, polisulfuros, tioles modificados, derivados de tiofeno, xantatos, tioglicoles, tioaldehídos, ácidos carboxílicos con contenido en azufre; compuestos de azufre/nitrógeno heterocíclicos, en particular dialquil-dimercaptotiadiazoles, 2-mercaptobencimidazoles; bis(dialquilditiocarbamato) de zinc y metileno; compuestos organofosforados tales como, por ejemplo, fosfitos de triarilo y trialquilo; compuestos de organocobre, así como fenolatos y salicilatos sobrebasificados, basados en calcio y magnesio.

40 A los aditivos antidesgaste (AW – siglas en inglés) y de extrema presión (EP – siglas en inglés) preferidos pertenecen, entre otros, compuestos de fósforo tales como, por ejemplo, fosfatos de trialquilo, fosfatos de triarilo, p. ej. fosfato de tricresilo, ésteres del ácido mono- y di-alkilfosfórico neutralizados con aminas, ésteres del ácido mono- y di-alkilfosfórico etoxilados, fosfitos, fosfonatos, fosfinas; compuestos con azufre y fósforo tal como, por ejemplo, ditiolosfosfatos de metales, p. ej. dialquil C₃₋₁₂-ditiolosfosfatos de zinc (ZnDTP), dialquilditiolosfosfatos de amonio, antimonio, molibdeno, plomo, "triésteres OOS" = productos de reacción de ácido ditiolosfórico con dobles enlaces activados a partir de olefinas, ciclopentadieno, norbornadieno, α -pineno, polibuteno, ésteres del ácido acrílico, ésteres del ácido maleico, trifenilfosforotionatos (TPPT – siglas en alemán); compuestos con azufre y nitrógeno tales como, por ejemplo, bis(amilditiocarbamato) de zinc o bis-(di-n-butilditiocarbamato) de metileno; compuestos de azufre con azufre elemental, así como hidrocarburos sulfurados con H₂S (diisobutileno, terpeno); glicéridos sulfurados y ésteres de ácidos grasos; sulfonatos sobrebasificados; compuestos de cloro o sólidos tales como grafito o disulfuro de molibdeno.

55 Otro grupo preferido de aditivos lo representan los modificadores del rozamiento. Como modificadores del rozamiento pueden emplearse, entre otros, compuestos mecánicamente activos tales como, por ejemplo, disulfuro de molibdeno, grafito (también fluorado), poli(trifluoroetileno), poliamida, poliimida; compuestos que forman capas de adsorción tales como, por ejemplo, ácidos carboxílicos de cadena larga, ésteres de ácidos grasos, éteres, alcoholes, aminas, amidas, imidas; compuestos que forman capas a través de reacciones triboquímicas tales como, por ejemplo, ácidos grasos saturados, ácido fosfórico y ésteres de ácido tiofosfórico, xantogenatos, ácidos grasos sulfurados; compuestos que forman capas a modo de polímero tales como, por ejemplo, ésteres parciales de ácido dicarboxílico etoxilados, ésteres del ácido dialquiltálico, metacrilatos, ácidos grasos insaturados, olefinas sulfuradas o compuestos organometálicos tales como, por ejemplo, compuestos de molibdeno (ditiolosfosfatos de molibdeno y

ditiocarbamatos de molibdeno MoDTC) y sus combinaciones con ZnDTP, compuestos orgánicos con contenido en cobre..

5 Algunos de los compuestos anteriormente expuestos pueden cumplir múltiples funciones. ZnDTP, p. ej., es principalmente un aditivo antidesgaste y un aditivo de presión extrema, pero también tiene el carácter de un antioxidante e inhibidor de la corrosión (aquí: pasivante/desactivador de metales).

10 Los aditivos anteriormente expuestos se describen con más detalle, entre otros, en T. Mang, W. Dresel (comps.): "Lubricants and Lubrication", Wiley-VCH, Weinheim 2001; R.M. Mortier, S.T. Orszulik (comps.): "Chemistry and Technology of Lubricants".

15 Composiciones de aceites lubricantes preferidas presentan una viscosidad, medida a 40 °C conforme a la norma ASTM D 445, en el intervalo de 10 a 120 mm²/s, de manera particularmente preferida en el intervalo de 22 a 100 mm²/s. La viscosidad cinemática KV₁₀₀ medida a 100 °C asciende preferiblemente a al menos 5,5 mm²/s, de manera particularmente preferida a al menos 5,6 mm²/s y de manera muy particularmente preferida a al menos 5,8 mm²/s.

20 Conforme a un aspecto particular de la presente invención, composiciones de aceites lubricantes preferidas presentan un índice de viscosidad, determinado conforme a la norma ASTM D 2270, en el rango de 100 a 400, de manera particularmente preferida en el intervalo de 150 a 350 y de manera muy particularmente preferida en el intervalo de 175 a 275.

25 De particular interés son, además, composiciones de aceites lubricantes que presentan una viscosidad a alta temperatura y alta cizalla HTHS, medida a 150 °C, de al menos 2,4 mPas, de manera particularmente preferida de al menos 2,6 mPas. La viscosidad a alta temperatura y alta cizalla HTHS medida a 100 °C asciende preferiblemente a lo sumo a 10 mPas, de manera particularmente preferida a lo sumo a 7 mPas y de manera muy particularmente preferida a lo sumo a 5 mPas. La diferencia entre las viscosidades a alta temperatura y alta cizalla HTHS, que se miden a 100 °C y 150 °C, HTHS₁₀₀ - HTHS₁₅₀, asciende preferiblemente a lo sumo a 4 mPas, de manera particularmente preferida a lo sumo a 3,3 mPas y de manera muy particularmente preferida a lo sumo a 2,5 mPas. La relación de la viscosidad a alta temperatura y alta cizalla a 100 °C HTHS₁₀₀ a la viscosidad a alta temperatura y alta cizalla a 150 °C HTHS₁₅₀, HTHS₁₀₀/HTHS₁₅₀, asciende preferiblemente a lo sumo a 2,0, de manera particularmente preferida a lo sumo a 1,9. La viscosidad a alta temperatura y alta cizalla HTHS se puede medir a la temperatura respectiva conforme a la norma ASTM D4683.

35 Conforme a una modificación apropiada, el índice de estabilidad permanente al corte (PSSI) según la norma ASTM D2603 Ref. B (tratamiento con ultrasonidos durante 12,5 minutos) puede ser menor que o igual a 35, más preferiblemente menor que o igual a 20. Ventajosamente, también es posible obtener composiciones de aceite lubricante que tengan un índice de estabilidad permanente al corte (PSSI) según la norma DIN 51 381 (30 ciclos de una bomba de Bosch) de a lo sumo 5, preferiblemente a lo sumo 2 y de manera particularmente preferida a lo sumo 1.

45 El ahorro de combustible (en comparación con aceite de motor de referencia RL191 15W-40) para uso en vehículos automotores de turismo se determina en Europa, en general, de acuerdo con el método de ensayo CEC L-54-T-96 ("Mercedes-Benz M111 Fuel Economy Test"; CEC = Consejo Europeo de Coordinación para el Desarrollo de Ensayos de Rendimiento de Combustibles, Lubricantes y otros Fluidos de Transporte). Resultados más recientes (K. Hedrich, M.A. Mueller, M. Fischer: "Evaluation of Ashless, Phosphorous Free and Low Sulfur Polymeric Additives that Improve the Performance of Fuel Efficient Engine Oils" en Conference Proceedings of the International Tribology Conference (ITC 2005) en Kobe/Japón; K. Hedrich, G. Renner: "New Challenge of VI Improver for Next Generation Engine Oils" en Conference Proceedings of the International Tribology Conference (ITC 2000) en Nagasaki/Japón) demuestran que otro método de ensayo ("Ensayo RohMax") también puede proporcionar resultados equiparables. En este caso, no se emplea un motor de gasolina de 2,0 L, sino un motor diesel de 1,9 L (81 kW a 4150 rpm). La configuración de este motor se corresponde esencialmente con la configuración descrita en el método de ensayo CEC L-78-T-99 ("Volkswagen Turbocharged DI Diesel Piston Cleanliness and Ring Sticking Evaluation"). El mantenimiento exacto de la temperatura del aceite de acuerdo con CEC L-54-T-96 requiere en este caso una refrigeración adicional en la configuración. Características comunes y diferencias de CEC L-54-T-96 y del "Ensayo RohMax" se recopilan como sigue:

	CEC L-54-T-96 ("Mercedes-Benz M111 Fuel Economy Test")	"Ensayo RohMax" utilizando una configuración de acuerdo con CEC L-78-T-99
Motor	Mercedes-Benz 2,0 L 4 cilindros; gasolina	Volkswagen 1,9 L TDI 4 cilindros; diesel
Programa	3 ciclos de ciclo de conducción en ciudad a razón de 195 segundos + en carretera a razón de 400 segundos (basado en el Ciclo MVEG Europeo estandarizado; MVEG = Grupo de Emisiones de Vehículos de Motor)	
Temperatura del aceite	1. Ciclo en ciudad a 20 ° C 2. Ciclo en ciudad a 33 ° C 3. Ciclo en ciudad a 75 ° C Ciclo en carretera a 88 ° C	
Determinación del combustible consumo	Ciclo global medidos [gramos]	Secuencia creciente de mediciones puntuales en gramos/kWh (promedio de varias mediciones); tanto en los ciclos en ciudad como en el ciclo en carretera; ciclo total calculado [gramos]
Cambio de aceite	con el motor en marcha (Cantidad de aceite requerida 80 L)	con motor parado, lavado dos veces (cantidad de aceite requerida 15 L)

5 Después de los ensayos en bancos de pruebas tal como se describe más arriba, la determinación del consumo de combustible real en el vehículo tiene lugar típicamente en forma de pruebas de campo, por ejemplo utilizando una flota de taxis de 10 vehículos que recorren un tramo definido de km (p. ej., 10000 km) a lo largo de un período de tiempo definido (p. ej. 6 meses).

La presente invención se ilustrará en detalle a continuación con ayuda de Ejemplos y Ejemplos Comparativos.

10 Síntesis de los polímeros peine

Ejemplos 1 a 5 y Ejemplos Comparativos 1 a 3

15 En un sistema de aparatos con matraces de 4 bocas y agitador de sable KPG se dispone una mezcla de 600 g a base de una mezcla de monómeros de bajo peso molecular y macromonómeros, cuya composición se indica en la Tabla 1, así como una mezcla de 400 g de gasóleo Shell Risella 907 y 35 g de aceite 100N (65%/35%). Después de calentar bajo nitrógeno a 115 °C, se añaden 1,2 g de 2,2-bis-*terc.*-butil-peroxibutano y se mantiene la temperatura. 3 h y 6 h después de la primera adición de iniciador, se suministran de nuevo 1,2 g de 2,2-bis-*terc.*-butil-peroxibutano en cada caso y se agita a 115 °C durante una noche. Al día siguiente, se diluye de 60% a 40% de sólidos con 500 g
20 de aceite 150N. Se obtienen 1500 g de una disolución al 40% de polímero peine en aceite mineral.

Tabla 1

	Mezcla de monómeros Composición en bruto [% en peso]				Composición de polímeros en neto [% en peso]			
	Ejemplo 1	hPBD _{MM4800} 28,0	nBMA 58,0	Sty 14,0	LMA 0	26	59	15
Ejemplo 2	hPBD _{MM4800} 25,0	nBMA 64,0	Sty 11,0	LMA 0	23	65	12	0
Ejemplo 3	hPBD _{MM4800} 16,0	nBMA 67,0	Sty 12	LMA 5	15	68	12	5
Ejemplo 4	hPBD _{MM4800} 12,0	nBMA 71,0	Sty 12	LMA 5	11	71	13	5
Ejemplo 5	hPBD _{MM4800} 12,0	nBMA 83,0	Sty 0	LMA 5	11	84	0	5
Ejemplo 6	hPBD _{MM4800} 42	nBMA 18	Sty 40	MMA 0	40,8	18,4	40,9	0
Ejemplo Comparativo 1	hPBD _{MM4800} 42,0	nBMA 12,0	Sty 3	LMA 43	41	12	3	44
Ejemplo Comparativo 2	hPBD _{MM4800} 20,0	nBMA 20,0	MMA 15	LMA 45	18,4	20,4	15,3	45,9
Ejemplo Comparativo 3	hPBD _{MM4800} 20,0	nBMA 20,0	MMA 8	LMA 52	18,4	20,4	8,2	53

En la Tabla 1 significan:

hPBD_{MM4800}: polibutadieno hidrogenado de CrayValley (París) con $M_n = 4800$ g/mol, $T_M = -25$ °C y f_{MM} en el intervalo de 90-95% (macromonomero)

nBMA: metacrilato de n-butilo

Sty: estireno

LMA: mezcla de metacrilato de alquilo con 12 a 14 átomos de carbono en los radicales alcohol

MMA: metacrilato de metilo

La funcionalidad de macromonomero f_{MM} del macromonomero se derivó de las curvas de GPC de los propios polímeros peine, tal como se detalla en el documento WO 2007/025837.

5 Los pesos moleculares y el índice de polidispersidad PDI se determinaron por medio de GPC, tal como se detalla en el documento WO 2007/025837.

Tabla 1 (continuación)

	M_w [g/mol]	PDI	f_{rama}
Ejemplo 1	191000	3,5	1,0%
Ejemplo 2	325000	4,2	0,8%
Ejemplo 3	352000	3,7	0,5%
Ejemplo 4	312000	3,5	0,4%
Ejemplo 5	374000	4,5	0,4%
Ejemplo 6	193000	4,0	1,6%
Ejemplo Comparativo 1			2,9%
Ejemplo Comparativo 2	662000	6,7	0,8%
Ejemplo Comparativo 3	599000	5,1	0,9%

Evaluación de los polímeros peine

15 A) En aceite base 0W-20 con paquete DI basado en aceite API grupo I/III:

La caracterización de los aditivos de polímeros peine obtenidos tiene lugar a través de mediciones de las viscosidades cinemáticas a 40 °C y 100 °C (KV_{40} o bien KV_{100}) según la norma ASTM D445, a través de la viscosidad CCS determinada conforme a la norma ASTM D5292 y a través de la viscosidad a alta temperatura y alta cizalla $HTHS_{100}$, medida a 100 °C conforme a la norma ASTM D4683, de una disolución de viscosidad a alta

temperatura y alta cizalla $HTHS_{150} = 2,6$ mPas ajustada a 150 °C (norma ASTM D4683) en un aceite base 0W-20 con contenido en un paquete DI ($KV_{40} = 23,45$ mm²/s, $KV_{100} = 4,92$ mm²/s, VI = 138).

5 Se demuestra claramente que los polímeros peine presentan una KV_{40} significativamente menor (asimismo una KV_{100} menor) o bien una menor viscosidad a alta temperatura y alta cizalla $HTHS_{100}$ a 100 °C que los polímeros que se detallan en la publicación EP 0699694. Similares mejoras se obtienen también en relación con la viscosidad CCS a -35 °C. Los resultados de la evaluación expuesta se muestran en la Tabla 2.

10 Para comparación se examinaron, además, mejoradores de la VI adquiribles en el comercio. Para ello, se prepararon formulaciones de aceite de motor con Infineum SV200 (un polímero estrella HSD) adquirible en el comercio y VISCOPLEX® 6-950 (PAMA lineal de RohMax Additives GmbH). Estos resultados se representan asimismo en la Tabla 2.

Tabla 2

Polímero conforme al	KV_{40} [mm ² /s]	KV_{100} [mm ² /s]	$HTHS_{100}$ [mPas]	CCS-35 [mPas]
Ejemplo 1	27,9	6,52	4,96	4832
Ejemplo 2	27,5	6,51	4,83	4807
Ejemplo 3	27,3	6,56	4,82	5028
Ejemplo 4	26,4	6,30	4,63	4387
Ejemplo 5	26,2	6,34	4,68	4741
Ejemplo Comparativo 1	39,0	8,14	5,40	5989
Ejemplo Comparativo 2	35,3	8,73	5,20	5678
Ejemplo Comparativo 3	39,7	9,19	5,37	5854
Infineum SV200	36,8	7,70	4,95	5350
VISCOPLEX® 6-950	37,0	8,64	5,01	5590

15 Además, se examinaron las estabildades a la cizalla de las composiciones de aceite lubricante que presentaban los polímeros peine de los Ejemplos 1 a 5. Para ello, se llevaron a cabo mediciones PSSI según la norma DIN 51382 (30 ciclos de una bomba de Bosch), alcanzando todos los aceites lubricantes un excelente valor PSSI de 0, es decir, los productos no mostraron disminución alguna en la KV_{100} . Con ello se consigue, sorprendentemente, habilitar una composición de aceite lubricante que se mantenga relativamente cerca de las especificaciones detalladas anteriormente para los valores de viscosidad a alta temperatura, por ejemplo 100 °C, sin que durante el uso estos valores sean rebasados por abajo.

20 Para examinar la compatibilidad de los polímeros peine con mejoradores del punto de fluidez, se llevaron a cabo otros ensayos. Para ello, se prepararon composiciones de aceite lubricante que comprendían un mejorador del punto de fluidez adquirible en el comercio (VISCOPLEX® 1-247) en una concentración de 0,37% en peso. En este caso, el punto de fluidez (PP) se midió conforme a la norma ASTM D97, así como la viscosidad dinámica DV y el punto de fluidez YS según MRV-TP1 (norma ASTM D4684). Los resultados se detallan en la Tabla 3.

30 Tabla 3

Polímero conforme al	PP [°C]	MRV-TP1 YS-40 [Pa]	MRV-TP1 DV-40 [mPa]
Ejemplo 3	-48	< 35	20900
Ejemplo 4	-42	< 35	16030
Ejemplo 5	-42	< 35	18140

Los resultados demuestran que las composiciones de aceites lubricantes que presentan los presentes polímeros peine en combinación con mejoradores de los puntos de fluidez, especialmente sobre la base de PAMA, presentan extraordinarias propiedades a baja temperatura (nominal: < -40 °C / < 35 Pa / < = 60000 mPas).

35 **B) En aceite base 0W-20 a base de aceite API grupo III:**

Un aceite base 0W-20 de $KV_{40} = 27,24$ mm²/s, $KV_{100} = 5,390$ mm²/s y VI = 136 se preparó a partir de 11,2% de HiTEC® 1192 (Afton Chemical), 8,8% de Nexbase® 3030 80%, Nexbase® 3043 (aceite Neste). A continuación de ello, al igual que en A), se examinó la viscosimetría de ejemplos y ejemplos comparativos en formulaciones de $HTHS_{150} = 2,6$ mPas.

También en este 0W-20 se demostró que los polímeros peine de acuerdo con la invención presentan una KV₄₀ significativamente menor (asimismo una KV₁₀₀ menor) o bien una menor viscosidad a alta temperatura y alta cizalla HTHS₁₀₀ que VISCOPLEX® 6-950. Similares mejoras se obtienen también en relación con la viscosidad CCS a -35 °C. Los resultados de la evaluación expuesta se muestran en la Tabla 4.

5

Tabla 4

Polímero conforme al	KV ₄₀ [mm ² /s]	KV ₁₀₀ [mm ² /s]	HTHS ₁₀₀ [mPas]	CCS-35 [mPas]
Ejemplo 3	30,82	6,623	4,98	5784
Ejemplo 5	30,49	6,595	4,85	5648
VISCOPLEX® 6-950	41,54	10,06	5,52	6336

También en estas formulaciones 0W-20, en presencia de un mejorador del punto de fluidez adquirible en el comercio sobre la base de PAMA (VISCOPLEX® 1-247 en una concentración de aprox. 0,37% en peso) proporciona excelentes propiedades de MRV-TP1 a bajas temperaturas. Los resultados se representan en la Tabla 5 (nominal: < 35 Pa o bien <= 60000 mPas).

10

Tabla 5

Polímero conforme al	MRV-TP1 YS-35 [Pa]	MRV-TP1 DV-35 [mPa]
Ejemplo 3	< 35	14350
Ejemplo 5	< 35	14710

15

C) En aceite base 5W-30 con paquete DI a base de aceite API grupo III:

Por último, se llevó a cabo una tercera serie de mediciones en aceite base 5W-30 con contenido en paquete DI (KV₄₀ = 38,76 mm²/s, KV₁₀₀ = 6,938 mm²/s y VI = 140). Desviándose del SAE J300, que requiere "sólo" una HTHS₁₅₀ = 2,9 mPas para una formulación de 5W-30, las formulaciones de 5W-30 se ajustaron a una HTHS₁₅₀ = 3,5 mPas en una habitual forma para los fabricantes europeos de motores (p. ej. especificaciones de Mercedes-Benz para medios de funcionamiento MB229.1 y MB228.3 para llenados de fábrica).

20

También en las formulaciones 5W-30 se demostró que los polímeros peine de acuerdo con la invención presentan una KV₄₀ esencialmente menor (asimismo una KV₁₀₀ menor) o bien una menor viscosidad a alta temperatura y alta cizalla HTHS₁₀₀ que VISCOPLEX® 6-950. Los resultados de la evaluación expuesta están recopilados en la Tabla 6.

25

Tabla 6

Polímero conforme al	KV ₄₀ [mm ² /s]	KV ₁₀₀ [mm ² /s]	HTHS ₁₀₀ [mPas]	CCS-35 [mPas]
Ejemplo 3	46,19	9,502	6,76	6032
Ejemplo 5	46,04	10,200	6,49	5929
VISCOPLEX® 6-950	71,69	15,29	7,63	6830

También en las formulaciones 5W-30, en presencia de un mejorador del punto de fluidez adquirible en el comercio sobre la base de PAMA (VISCOPLEX® 1-247 en una concentración de aprox. 0,37% en peso) proporciona excelentes propiedades de MRV-TP1 a bajas temperaturas. Los resultados se representan en la Tabla 7 (nominal: < 35 Pa o bien <= 60000 mPas).

30

Tabla 7

Polímero conforme al	MRV-TP1 YS-40 [Pa]	MRV-TP1 DV-40 [mPa]
Ejemplo 3	< 35	18010
Ejemplo 5	< 35	17350

35

D) El examen de ahorro de combustible con el "Ensayo RohMax"

5 Con ayuda del ensayo RohMax detallado anteriormente se examinó el ahorro de combustible con diversos polímeros. Para determinar la precisión de la medición del examen, se llevó a cabo una puesta en marcha con un aceite 15W-40 (aceite de motor de referencia CEC RL191) al comienzo y al final de la serie de ensayos. La determinación del ahorro de combustible se llevó a cabo con los polímeros que se representan en la Tabla 8, para lo cual se prepararon formulaciones 5W-30 de manera correspondiente a los ejemplos reseñados en el punto C). Los resultados obtenidos están igualmente representados en la Tabla 8.

10 Tabla 8

Polímero conforme al	Formulación	Consumo [g]
Ejemplo 5	5W-30	658,77
Ejemplo 6	5W-30	659,09
VISCOPLEX® 6-950	5W-30	664,21
-	15W-40 (antes de las marchas de ensayo)	675,03
-	15W-40 (después de las marchas de ensayo)	675,09

15 Los ensayos muestran una muy excelente capacidad de repetición, como resulta evidente a partir de las marchas comparativas con el aceite de referencia 15W-40. Esta capacidad de repetición, que se encuentra muy por debajo de 0,1 g, pudo conseguirse, en particular, a través de un control cuidadoso de las condiciones de temperatura.

20 Además de ello, se demostró que, en el caso de uso de acuerdo con la invención de polímeros peine se puede alcanzar un ahorro de combustible sorprendentemente alto en comparación con VISCOPLEX® 6-950. Además, una comparación del Ejemplo 5 con el Ejemplo 6 demuestra que, usando los polímeros peine que se representan en la reivindicación 3, se manifiesta una reducción adicional significativa en el consumo de combustible.

REIVINDICACIONES

1. Uso de polímeros peine que comprenden, en la cadena principal, unidades repetitivas que se derivan de macromonómeros a base de poliolefinas, y unidades repetitivas que se derivan de monómeros de bajo peso molecular que se seleccionan del grupo que consiste en monómeros de estireno con 8 a 17 átomos de carbono, (met)acrilatos de alquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, ésteres vinílicos con 1 a 11 átomos de carbono en el grupo acilo, éteres de vinilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, fumaratos de (di)alquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, maleatos de (di)alquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, así como mezclas de estos monómeros, en donde el grado molar de ramificación está en el intervalo de 0,3 a 3,6% en moles, y el polímero peine comprende un total de al menos 80% en peso, referido al peso de las unidades repetitivas, de unidades repetitivas que se derivan de macromonómeros basados en poliolefinas y unidades repetitivas que se derivan de monómeros de bajo peso molecular seleccionados del grupo que consiste en monómeros de estireno con 8 a 17 átomos de carbono, (met)acrilatos de alquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, ésteres vinílicos con 1 a 11 átomos de carbono en el grupo acilo, éteres de vinilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, fumaratos de (di)alquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, maleatos de (di)alquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, así como mezclas de estos monómeros, para reducir el consumo de combustible de vehículos.
2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que el grado molar de ramificación está en el intervalo de 0,3 a 1,1% en moles.
3. Uso según al menos una de las reivindicaciones 1 ó 2 precedentes, caracterizado por que el polímero peine presenta 11 a 26% en peso de unidades repetitivas que se derivan de macromonómeros basados en poliolefinas.
4. Uso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3 precedentes, caracterizado por que las unidades repetitivas que se derivan de macromonómeros basados en poliolefinas presentan una media numérica del peso molecular en el intervalo de 700 a 10000 g/mol.
5. Uso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4 precedentes, caracterizado por que el polímero peine comprende al menos 90% en peso de unidades repetitivas que se derivan de macromonómeros basados en poliolefinas y de monómeros de bajo peso molecular seleccionados del grupo que consiste en monómeros de estireno con 8 a 17 átomos de carbono, (met)acrilatos de alquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, ésteres vinílicos con 1 a 11 átomos de carbono en el grupo acilo, éteres de vinilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, fumaratos de (di)alquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, maleatos de (di)alquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, así como mezclas de estos monómeros
6. Uso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5 precedentes, caracterizado por que el índice de polidispersidad M_w/M_n se encuentra en el intervalo de 1 a 5.
7. Uso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6 precedentes, caracterizado por que el grado molar de ramificación del polímero peine está en el intervalo de 0,4% a 1,0% en moles.
8. Uso según la reivindicación 7, caracterizado por que el grado molar de ramificación del polímero peine está en el intervalo de 0,4% a 0,6% en moles.
9. Uso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8 precedentes, caracterizado por que las unidades repetitivas que se derivan de macromonómeros basados en poliolefinas comprenden grupos que se derivan de monómeros seleccionados del grupo consistente en alquenos C_2-C_{10} y/o alcadienos C_4-C_{10} .
10. Uso según la reivindicación 9, caracterizado por que las unidades repetitivas que se derivan de macromonómeros basados en poliolefinas comprenden al menos 80% en peso de grupos que se derivan de monómeros seleccionados del grupo consistente en alquenos C_2-C_{10} y/o alcadienos C_4-C_{10} , referido al peso de las unidades repetitivas que se derivan de macromonómeros basados en poliolefinas.
11. Uso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10 precedentes, caracterizado por que la temperatura de fusión de las unidades repetitivas que se derivan de macromonómeros basados en poliolefinas es menor que o igual a $-10\text{ }^\circ\text{C}$.
12. Uso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11 precedentes, caracterizado por que no se puede medir temperatura de fusión alguna de las unidades repetitivas que se derivan de macromonómeros basados en poliolefinas.

13. Uso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12 precedentes, caracterizado por que el polímero peine presenta unidades repetitivas que se derivan de metacrilato de n-butilo y/o de acrilato de n-butilo.
- 5 14. Uso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 13 precedentes, caracterizado por que la proporción de unidades repetitivas que se derivan de metacrilato de n-butilo y/o de acrilato de n-butilo asciende al menos a 50% en peso.
- 10 15. Uso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 14 precedentes, caracterizado por que el polímero peine presenta unidades repetitivas que se derivan de estireno.
16. Uso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 15 precedentes, caracterizado por que la proporción de unidades repetitivas que se derivan de estireno se encuentra en el intervalo de 5 a 25% en peso.
- 15 17. Uso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 16 precedentes, caracterizado por que el polímero peine presenta un peso molecular medio ponderal en el intervalo de 100 000 a 500 000 g/mol.
- 20 18. Uso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 17 precedentes, caracterizado por que el polímero peine presenta unidades repetitivas que se derivan de (met)acrilatos de alquilo con 11-30 átomos de carbono en el radical alquilo.
- 25 19. Uso según la reivindicación 18, caracterizado por que la proporción de unidades repetitivas que se derivan de (met)acrilatos de alquilo con 11-30 átomos de carbono en el radical alquilo se encuentra en el intervalo de 1-10% en peso.
- 30 20. Uso de una composición de aceite lubricante que contiene 0,1 a 40% en peso de polímeros peine que comprenden, en la cadena principal, unidades repetitivas que se derivan de macromonómeros a base de poliolefinas, y unidades repetitivas que se derivan de monómeros de bajo peso molecular que se seleccionan del grupo que consiste en monómeros de estireno con 8 a 17 átomos de carbono, (met)acrilatos de alquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, ésteres vinílicos con 1 a 11 átomos de carbono en el grupo acilo, éteres de vinilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, fumaratos de (di)alquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, maleatos de (di)alquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, así como mezclas de estos monómeros, en donde el grado molar de ramificación está en el intervalo de 0,3 a 3,6% en moles, y el polímero peine comprende un total de al menos 80% en peso, referido al peso de las unidades repetitivas, de unidades repetitivas que se derivan de macromonómeros basados en poliolefinas, y unidades repetitivas que se derivan de monómeros de bajo peso molecular seleccionados del grupo que consiste en monómeros de estireno con 8 a 17 átomos de carbono, (met)acrilatos de alquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, ésteres vinílicos con 1 a 11 átomos de carbono en el grupo acilo, éteres de vinilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, fumaratos de (di)alquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, maleatos de (di)alquilo con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, así como mezclas de estos monómeros, y que comprende al menos un aceite lubricante para reducir el consumo de combustible de vehículos.
- 35 40 21. Uso según la reivindicación 20, caracterizado por que la composición de aceite lubricante comprende aceites base del grupo I, II, III, IV y/o del grupo V API.
- 45 22. Uso según al menos una de las reivindicaciones 20 ó 21, caracterizado por que la concentración de los polímeros peine en la composición de aceite lubricante se encuentra en el intervalo de 0,2 - 20% en peso.
23. Uso según al menos una de las reivindicaciones 20 ó 21, caracterizado por que el PSSI de la composición de aceite lubricante según la norma ASTM D2603 Ref. B es menor que o igual a 35.
- 50 24. Uso según al menos una de las reivindicaciones 20 a 23, caracterizado por que la composición de aceite lubricante comprende al menos un aditivo adicional que no representa polímeros peine algunos conforme a las reivindicaciones 1 a 19.
- 55 25. Uso según la reivindicación 24, caracterizado por que el aditivo representa un mejorador del índice de viscosidad, un mejorador del punto de fluidez, un agente dispersante, un detergente, un antiespumante, un inhibidor de la corrosión, un agente antioxidante, un aditivo protector frente al desgaste, un aditivo de presión extrema y/o un modificador del valor de rozamiento.
- 60 26. Uso según al menos una de las reivindicaciones 24 ó 25, caracterizado por que el aditivo se basa en un poli((met)acrilato de alquilo) lineal con 1 a 30 átomos de carbono en el grupo alcohol.