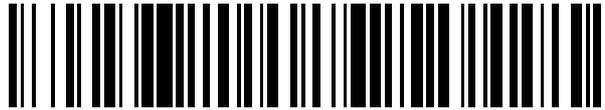


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 074**

51 Int. Cl.:

**C10M 157/00** (2006.01)

**C10M 171/04** (2006.01)

**C08C 19/02** (2006.01)

**C08F 8/04** (2006.01)

**C08L 15/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2012 E 12198581 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.08.2015 EP 2607466**

54 Título: **Mejoradores del índice de viscosidad para composiciones de aceites lubricantes**

30 Prioridad:

**21.12.2011 US 201113332750**

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

**18.09.2015**

73 Titular/es:

**INFINEUM INTERNATIONAL LIMITED (100.0%)  
P.O. Box 1, Milton Hill  
Abingdon, Oxfordshire OX13 6BB, GB**

72 Inventor/es:

**BRIGGS, STUART;  
OBEROI, SONIA;  
NOLES, JOE JNR. y  
WATTS, RAYMOND**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 546 074 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

Mejoradores del índice de viscosidad para composiciones de aceites lubricantes

**Campo de la invención**

5 La invención está dirigida a polímeros adecuados para su uso como mejoradores del índice de viscosidad para composiciones de aceite lubricante que incluyen composiciones de aceites lubricantes para coches de pasajeros y motores diésel de trabajo pesado así como motores diésel marinos y fluidos funcionales, tales como fluidos de transmisión automática, y composiciones de aceites lubricantes y fluidos funcionales que contienen dichos polímeros. Más específicamente, la presente invención está dirigida a ciertos polímeros de tribloque lineales que tienen una estructura específica y polímeros en estrella que tienen múltiples brazos de tribloque que tienen una estructura específica, acoplada a un núcleo central, los cuales tienen excelente estabilidad a la cizalladura y eficiencia de espesamiento y proporcionan además composiciones de aceites lubricantes que incorporan dichos polímeros con los beneficios de ahorro de combustible.

**Antecedentes de la invención**

15 Los aceites lubricantes para su uso en aceites de motores para el cárter contienen componentes que se usan para mejorar el rendimiento viscosimétrico del aceite de motor, es decir, para proporcionar aceites multigrado tales como aceites multigrado SAE OW-XX, 5W-XX y 10W-XX, en los que XX es 20, 30 o 40. Estos mejoradores del rendimiento de la viscosidad, comúnmente denominados mejorados del índice de viscosidad (VII), o modificadores de la viscosidad (VM) incluyen copolímeros de olefinas, polimetacrilatos, copolímeros en estrella y de bloque de estireno/dieno hidrogenado y polímeros en estrella de isopreno hidrogenado.

20 Los copolímeros de olefina (o OCP) que se usan como mejoradores del índice de viscosidad comprenden convencionalmente copolímeros de etileno, propileno y opcionalmente un dieno y proporcionan un buen efecto de espesamiento en aceites a alta temperatura (eficiencia de espesamiento o TE). Ciertos polímeros en estrella proporcionan también excelente eficiencia de espesamiento y, debido a su estructura molecular, se sabe que son más duraderos en su uso comparado con los OCP; estando esta durabilidad expresada en términos de un número de índice de estabilidad a la cizalladura o SSI. Los mejoradores del tipo VI con polímeros en estrella se encuentran comercialmente disponibles y se ha hecho un gran esfuerzo de investigación para desarrollar polímeros en estrella que proporcionen el equilibrio óptimo de estabilidad a la cizalladura, buena solubilidad y acabado, eficiencia de espesamiento y propiedades de temperatura en frío.

30 En la Patente de EE.UU. N° 4.116.917 se presentan ejemplos de ciertos polímeros en estrella que comprenden brazos estrechos de poli(butadienos/isopreno) hidrogenado que contienen aproximadamente 44,3 % en peso de polímero derivado de butadieno. Puesto que el butadieno reacciona inicialmente más rápidamente que el isopreno cuando se inicia la polimerización aniónica con butil-litio secundario (el procedimiento descrito en la patente) se forma primero un bloque de polibutadieno. A medida que la concentración de butadieno disminuye durante la polimerización, el isopreno se empieza a añadir al polímero viviente de manera que, cuando se completa la reacción de polimerización, la cadena está constituida de un bloque de polibutadieno, un segmento estrecho que contiene producto de adición tanto de butadieno como de isopreno, y un bloque de poliisopreno que da lugar a cadenas de polímero estrecho viviente que, cuando se acoplan con divinilbenceno, producen un polímero en estrella que tiene un bloque de polibutadieno colocado distal del núcleo acoplado con divinilbenceno. Estos polímeros en estrella se describieron como que tenían excelente eficiencia de espesamiento y estabilidad a la cizalladura, pero se encontró que tenían menos propiedades óptimas a bajas temperaturas.

45 Para proporcionar una mejora en la eficiencia de espesamiento, mientras se mantiene el rendimiento a baja temperatura, la Patente de EE.UU. N° 5.460.739 sugiere polímeros en estrella que comprenden brazos de copolímeros de tribloque de poliisopreno hidrogenado/polibutadieno/poliisopreno. El bloque de polibutadieno hidrogenado proporciona un mayor contenido de etileno, lo cual mejora la eficiencia de espesamiento. La patente sugiere que, se podrían minimizar el efecto adverso en las propiedades a bajas temperaturas colocando el bloque de polibutadieno hidrogenado más próximo al núcleo. Se encontró que dichos polímeros proporcionaban propiedades a bajas temperaturas mejoradas con respecto a los polímeros de brazos estrechos de la Patente de EE.UU. N° 4.116.917. Sin embargo, cuando dichos polímeros se proporcionaban con un bloque de polibutadieno hidrogenado de un tamaño suficiente para proporcionar un beneficio en la eficiencia de espesamiento, permanecía un perjuicio en el rendimiento a baja temperatura, con respecto a los polímeros de poliisopreno puro.

55 La Patente de EE.UU. N° 5.458.791 describe mejoradores VI de polímeros en estrella que tienen brazos de copolímeros de tribloque que tienen un bloque de poliestireno colocado entre dos bloques de poliisopreno hidrogenado, en los que el bloque de poliisopreno hidrogenado colocado próximo al núcleo del polímero en estrella es más pequeño que el bloque de poliisopreno hidrogenado colocado distal del núcleo. Se describen estos polímeros como polímeros que tienen excelentes eficiencia de espesamiento y propiedades a bajas temperaturas mejoradas

La Patente de EE.UU. N° 5.460.736 describe polímeros en estrella con brazos de copolímero de tribloque que tienen un bloque de polibutadieno colocado entre los bloques de poliisopreno, los cuales se describen como polímeros que tienen excelentes propiedades a baja temperatura.

5 La Patente de EE.UU. N° 6.034.042 describe polímeros en estrella que tienen brazos de copolímero de tetrabloque de poliisopreno hidrogenado-polibutadieno-poliisopreno junto con poliestireno. Estos polímeros se describen como polímeros que tienen propiedades de acabado mejoradas.

10 La Patente de EE.UU. N° 7.163.913 describe polímeros en estrella que tienen brazos de dibloque que incluyen un bloque procedente de monoalqueniil-areno (por ejemplo, estireno) y un bloque que es un polímero aleatorio hidrogenado de isopreno y butadieno, en el que al menos el 70% en peso del butadieno está incorporado en el polímero en una configuración 1,4- y la relación en peso de producto de adición de isopreno a producto de adición de butadieno es de aproximadamente 90:10 a aproximadamente 70:30. Dichos polímeros se describen como que tienen propiedades a bajas temperatura mejoradas comparados con los polímeros que tienen un bloque de poliisopreno puro.

15 El ahorro de combustible (FE) ha llegado a ser una clave principal en la industria global del aceite debido a la subida de precios del combustible y a las nuevas regulaciones de emisiones. Hay muchos factores que influyen en el ahorro de combustible, desde el diseño hardware de motores hasta componentes individuales usados en aceites para motores. Con respecto a los polímeros mejoradores del índice de viscosidad, el aumento de dicho índice de viscosidad del polímero es uno de los pocos factores que influyen en el ahorro de combustible. El índice de viscosidad, o VI, es un número empírico que depende de la viscosidad cinemática de un material, medida a 40°C y 20 100°C, y se calcula según la norma ASTM D2270. Una VI más alta indica un cambio de disminución en la viscosidad con la temperatura y se relaciona con un rendimiento de ahorro de combustible mejorado; específicamente, un mejorador del índice de viscosidad VI más alto tendrá una viscosidad cinemática más baja a 40°C, lo que da lugar a menores pérdidas de fricción a viscosidades de baja cizalladura a 40°C, con lo que se contribuye a la mejora en el ahorro de combustible. Para conseguir los máximos beneficios en ahorro de combustible, un mejorador del índice de viscosidad 25 proporcionará una contribución de viscosidad reducida en un intervalo de regímenes de baja y alta cizalladura y en todo el intervalo de las temperaturas de operación.

30 Por lo tanto, sería ventajoso proporcionar polímeros útiles como un mejorador del índice de viscosidad, que proporcionen todas las propiedades ventajosas de los polímeros lineales y en estrella previamente conocidos; específicamente estabilidad a la cizalladura, eficiencia de espesamiento, y rendimiento a bajas temperaturas, que tengan además un índice de viscosidad aumentado y proporcionen un beneficio de ahorro de combustible.

### Compendio de la invención

Según un primer aspecto, la presente invención proporciona polímeros adecuados para su uso como un mejorador del índice de viscosidad para composiciones de aceites lubricantes como en la reivindicación 1.

35 De manera adecuada, el tipo de polímeros adecuados para su uso como mejoradores del índice de viscosidad para composiciones de aceites lubricantes comprenden polímeros de tribloque lineales y polímeros en estrella que tienen brazos de tribloque múltiples acoplados a un núcleo central, tal como un núcleo de divinilbenceno (DVB), en los que los polímeros de tribloque o brazos de tribloque contienen un bloque procedente de monómero de monoalqueniil - areno colocado entre dos bloques parcial o totalmente hidrogenados procedentes de dieno, en los que al menos uno de los bloques de dieno es un copolímero derivado de monómero de dieno mixto, en los que de aproximadamente 40 65 % en peso a aproximadamente 95% en peso de las unidades de monómero incorporadas son de isopreno y de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 35% en peso de las unidades de monómero incorporadas son de butadieno y en las que de aproximadamente 80 % en peso , preferiblemente al menos aproximadamente 90% en peso de butadieno está incorporado en el bloque de copolímero aleatorio en una configuración 1, 4-.

45 Según un segundo aspecto de la invención, se proporciona una composición de aceite lubricante que comprende un cantidad principal de aceite de viscosidad de lubricación, y polímeros como en el primer aspecto , en una cantidad de 0,1 a 25% en peso de ingrediente activo en la composición de aceite lubricante efectiva para mejorar el índice de viscosidad de la composición de aceite lubricante.

50 De manera adecuada, se proporciona una composición de aceite lubricante y/o un fluido funcional, tal como un fluido de transmisión automática, que comprende una cantidad principal de aceite de viscosidad de lubricación y unos polímeros, como en el primer aspecto, en una cantidad efectiva para mejorar el índice de viscosidad de la composición de aceite lubricante y/o fluido funcional.

55 Según un tercer aspecto de la invención, se proporciona el uso de polímeros como los definidos en el primero aspecto como un aditivo en una cantidad efectiva de 0,1 a 2,5% en peso de ingrediente activo en una composición de aceite lubricante que comprende una cantidad principal de aceite de viscosidad de lubricación para modificar la viscosidad de la composición de aceite lubricante.

De manera adecuada, se proporciona un método para mejorar el índice de viscosidad de una composición de aceite lubricante o un fluido funcional, que comprende una cantidad principal de aceite de viscosidad de lubricación, y dicho

método comprende añadir a dicho aceite de viscosidad de lubricación una cantidad efectiva de polímeros como en el primer aspecto.

De manera adecuada, se proporciona al uso de polímeros del primer aspecto para mejorar el índice de viscosidad de una composición de aceite lubricante o un fluido funcional.

- 5 Según un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona un concentrado que comprende de 3% en peso a 25% en peso del polímero en estrella como se describe en el primer aspecto de la presente invención.

#### Descripción detallada de la invención

Los polímeros de la presente invención son polímeros lineales que se caracterizan por la fórmula:



- 10 y los polímeros en estrella que tienen múltiples brazos tribloque acoplados a un núcleo central, que se puede caracterizar por la fórmula



- 15 en la que D' representa un bloque "externo" derivado de dieno; PA representa un bloque derivado de monoalquenoileno; D'' representa un resto aleatorio interno derivado de dieno; n representa un número medio de brazos por polímero en estrella formado por la reacción de 2 o más moles de agente de acoplamiento de polialquenoileno por mol de brazos; y X representa un núcleo de un agente de acoplamiento de polialquenoileno.

- 20 Al menos uno de los bloques de dieno D' y D'', preferiblemente cada uno de los bloques de dieno D' y D'' son bloques de copolímero derivados de monómero de dieno mixto, en el que de aproximadamente 65% en peso a aproximadamente 95% en peso de las unidades monómeras incorporadas son de isopreno y de aproximadamente 5% en peso hasta aproximadamente 35% en peso del monómero incorporado son de butadieno, y en el que al menos aproximadamente 80% en peso de butadieno, preferiblemente al menos 90% en peso del butadieno está incorporado en una configuración 1,4-. Preferiblemente al menos aproximadamente 15% en peso de las unidades monómeras incorporadas son unidades monómeras de butadieno. Preferiblemente, no más de aproximadamente 28% en peso de las unidades monómeras incorporadas son unidades monómeras de butadieno. Preferiblemente, al menos uno de los bloques de dieno D' y D'', más preferiblemente cada uno de los bloques de dienos D', D'', son bloques de copolímeros aleatorios. Los bloques D' y D'' está preferiblemente hidrogenados para retirar al menos aproximadamente 80% o 90% o 95% de insaturaciones, y más preferiblemente, está totalmente hidrogenados.

- 30 El bloques externos D' tienen un peso molecular medio numérico de aproximadamente 10000 a aproximadamente 120000 daltons, más preferiblemente de aproximadamente 20000 a aproximadamente 60000 daltons, antes de la hidrogenación. El bloque PA tiene un peso molecular medio numérico de aproximadamente 10000 a aproximadamente 50000 daltons. El aumento del tamaño del bloque PA puede afectar de manera adversa a la eficiencia de espesamiento del polímero en estrella. Por lo tanto, el peso molecular medio numérico del boque de PA es preferiblemente de aproximadamente 12000 a aproximadamente 35000 daltons. El bloque interno D'' tiene un peso molecular medio numérico de aproximadamente 5000 a aproximadamente 60000 daltons, más preferiblemente de aproximadamente 10000 a aproximadamente 30000 daltons antes de la hidrogenación. El término "peso molecular medio numérico", como se usa en esta memoria, se refiere al peso molecular medio numérico medido mediante Cromatografía de Permeación en Gel ("GPC") con un patrón de poliestireno.

- 40 Además del tamaño de los bloques D', PA y D'', se ha encontrado que la relación tanto entre el tamaño del bloque exterior D' y del bloque interior D'', como del bloque PA y del bloque interior D'', influye en las propiedades de estabilidad a la cizalladura del polímero en estrella. En los polímeros en estrella de la presente invención, la relación del peso molecular medio numérico del bloque exterior D' al peso molecular medio numérico del bloque interior D'' es preferiblemente al menos aproximadamente 1,4:1, tal como al menos aproximadamente 1,9:1, más preferiblemente al menos aproximadamente 2,0:1, y la relación del peso molecular medio numérico del bloque PA al peso molecular medio numérico del bloque interior D'' es preferiblemente al menos aproximadamente 0,75:1, tal como al menos aproximadamente 0,9:1, más preferiblemente al menos aproximadamente 1,0:1.

- 45 Además de proporcionar un índice de estabilidad a la cizalladura (SSI) y una eficiencia de espesamiento (TE) mejoradas, los polímeros en estrella de la presente invención pueden proporcionar propiedades viscosimétricas mejoradas en composiciones de aceites lubricantes y fluidos de transmisión automática, que dan lugar a beneficios en el ahorro de combustible. Los polímeros en estrella de la presente invención son más sensibles a la temperatura que los polímeros en estrella anteriores, y comienzan a desmoronarse a temperaturas superiores a 50°C, tal como 100°C o incluso 120°C para reducir la viscosidad al intervalo de temperaturas más grande en el que no es necesario un espesamiento significativo, mientras que se expanden fácilmente a temperaturas por encima de 120°C para proporcionar suficiente viscosidad para formar películas de aceite espesas a temperaturas de funcionamiento del motor, para una buena durabilidad del motor. El desmoronamiento en espiral con los polímero en estrella de la presente invención da lugar a una viscosidad cinemática reducida a 40°C, lo que mejora el índice de viscosidad en un intervalo de reservas base de aceite del Grupo I al Grupo IV. El aumento de la temperatura de desmoronamiento

en espiral inicial (>50°C) reduce el volumen hidrodinámico por debajo de 100°C y da lugar a una mayor estabilidad a la cizalladura, sin el efecto adverso en la eficiencia de espesamiento, con lo que se mejora el equilibrio TE/SSI. El aumento de la temperatura de desmoronamiento en espiral inicial a valores superiores a 100°C proporciona un polímero en estrella que tiene un volumen hidrodinámico reducido en el intervalo de temperaturas de funcionamiento de 20°C a 90°C.

Preferiblemente, no más de 30% en peso, más preferiblemente no más de 25% en peso de la cantidad total de polidieno en los polímeros en estrella de la invención procede de butadieno. Preferiblemente, al menos aproximadamente el 80% en peso, más preferiblemente, al menos el 90% en peso de la cantidad total de butadieno, que puede estar incorporada en el polímero como unidades de configuración 1,2- o 1,4-, que se incorpora en el polímero en estrella está incorporada en un configuración 1,4-. El aumento del porcentaje de butadieno incorporado en el polímero como unidades 1,4- puede mejorar las propiedades de eficiencia de espesamiento del polímero en estrella. Una cantidad excesiva de polibutadieno, particularmente polibutadieno que tiene una configuración 1,2-, puede tener un efecto adverso en las propiedades de capacidad de bombeo a baja temperatura.

Los monómeros de isopreno usados como precursores de los copolímeros de la presente invención se pueden incorporar en el polímero o bien en configuración 1,4- o 3,4 o como una de sus mezclas. Preferiblemente, la mayor parte del isopreno está incorporado en el polímero como unidades 1,4-, tal como más que aproximadamente 60% en peso, más preferiblemente más que aproximadamente 80% en peso, tal como aproximadamente 80 a 100% en peso, lo más preferiblemente más que aproximadamente 90% en peso, tal como aproximadamente 93% en peso al 100% en peso.

Monómeros de monoalqueniil-areno adecuados incluyen compuestos aromáticos de monovinilo, tales como, estireno, monovinilnaftaleno, así como sus derivados alquilados, tales como o-, m- y p-metilestireno, alfa-metil-estireno y butilestireno terciario. El monoalqueniil-areno preferido es estireno.

Los polímeros lineales de la presente invención pueden tener un peso molecular medio numérico de aproximadamente 25.000 daltons a aproximadamente 1.000.000, tal como de aproximadamente 40.000 daltons a aproximadamente 500.000 daltons, preferiblemente de aproximadamente 60.000 daltons a aproximadamente 200.000 daltons,

Los polímeros en estrella de la presente invención pueden tener de 4 a aproximadamente 25 brazos (n= aproximadamente 4 a aproximadamente 25), preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 brazos. Los polímeros en estrella de la presente invención pueden tener un peso molecular medio numérico total de aproximadamente 100.000 daltons a aproximadamente 1.000.000, preferiblemente de aproximadamente 400.000 a aproximadamente 800.000 daltons, más preferiblemente de aproximadamente 500.000 a aproximadamente 700.000 daltons,

Los polímeros lineales de tribloque y los brazos de tribloque de los polímeros en estrella de la presente invención se pueden formar como polímeros viviente mediante polimerización aniónica, en solución, en presencia de un iniciador aniónico, como se describe, por ejemplo, en la Patente de EE.UU. N° Re 27.145 y la Patente de EE.UU. N° 4.116.917. El iniciador preferido es litio o un compuesto hidrocarbonado de monolitio. Compuestos hidrocarbonados de litio adecuados incluyen compuestos insaturados tales como alil-litio, metalil-litio; compuestos aromáticos tales como fenil-litio, los toliil-litios, los xilil-litios y los naftalil-litios, y en particular, los alquil-litios tales como metil-litio, etil-litio, propil-litio, butil-litio, amil-litio, hexil-litio, 2-etilhexil-litio y n-hexadecil-litio. El butil-litio secundario es el iniciador preferido. El iniciador o los iniciadores se pueden añadir a la mezcla de polimerización en dos o más etapas, opcionalmente junto con un monómero adicional.

Los polímeros lineales de tribloque y los brazos de tribloque de los polímeros en estrella de la presente invención pueden, y son preferiblemente, preferiblemente, preparados mediante polimerización en etapas de los monómeros, por ejemplo, polimerizando el copolímero aleatorio de poliisopreno/polibutadieno, seguido de la adición del otro monómero, específicamente monómero de monoalqueniil-areno, seguido de la polimerización del segundo copolímero aleatorio de poliisopreno/polibutadieno para formar un polímero viviente que tiene la fórmula poliisopreno/polibutadieno-polialqueniil-areno-poliisopreno/polibutadieno-X.

Los bloques D' y/o D'' del copolímero viviente de poliisopreno/polibutadieno, en ausencia del control apropiado de la polimerización, no será, como se describe en la Patente de EE.UU. N° 7.163.913, un copolímero aleatorio y comprenderá, en su lugar, un bloque de polibutadieno, un segmento estrecho que contiene producto de adición tanto de butadieno como de isopreno, y un bloque de poliisopreno. Para preparar un copolímero aleatorio, el monómero de butadieno más reactivo se puede añadir gradualmente a la mezcla de reacción de polimerización que contiene el isopreno menos reactivo, de manera que la relación molar de los monómeros en la mezcla de polimerización se mantenga al nivel requerido. También es posible conseguir la aleatoriedad requerida añadiendo gradualmente una mezcla de los monómeros que van a ser copolimerizados a la mezcla de polimerización. Los copolímeros aleatorios vivientes se pueden preparar también realizando la polimerización en presencia de un denominado agente de aleatoriedad. Los agentes de aleatoriedad son compuestos polares que no desactivan a los catalizadores y hacen aleatoria la manera en la que los monómeros se incorporan en la cadena polímera. Agentes de aleatoriedad adecuados son aminas terciarias, tales como trimetilamina, trietilamina, dimetilamina, tri-n-propilamina, tri-n-

butilamina, dimetilanimilina, piridina, quinolina, N-etil-piperidina, N-metilmorfolina; tioéteres, tales como dimetil-sulfuro, dietil-sulfuro, di-n-propil-sulfuro, di-n-butil-sulfuro, metil-etil-sulfuro; y en particular, éteres tales como dimetil-éter, metil-éter, dietil-éter, di-n-propil-éter, di-n-butil-éter, di-octil-éter, di-bencil-éter, di-fenil-éter, anisol, 1,2-dimetiloxietano, o-dimetiloxibenceno y éteres cíclicos, tales como tetrahidrofurano.

5 Incluso, con la adición controlada de monómero y/o el uso de un agente de aleatoriedad, las partes iniciales y terminales de las cadenas polímeras pueden tener más que una cantidad "aleatoria" de polímero derivado del monómero más reactivo y menos reactivo, respectivamente. Por lo tanto, para los fines de esta invención, el término "copolímero aleatorio" significa una cadena polímera, o un bloque polímero, cuyo predominio (más de 80%, preferiblemente más de 90%, tal como más de 95%) da lugar a la adición aleatoria de materiales comonómeros.

10 Los disolventes en los que se forman los polímeros vivientes son disolventes líquidos inertes tales como compuestos hidrocarbonados, por ejemplo, compuestos hidrocarbonados alifáticos, tales como pentano, hexano, heptano, octano, 2-etilhexano, nonano decano, ciclohexano, metilciclohexano, o compuestos hidrocarbonados aromáticos, por ejemplo, benceno, tolueno, etilbenceno, los xilenos, dietilbencenos, propilbencenos. Se prefiere ciclohexano. Se pueden usar también mezclas de compuestos hidrocarbonados, por ejemplo, aceites lubricantes.

15 La temperatura a la que se realiza la polimerización puede variar dentro de un amplio intervalo, tal como de aproximadamente -50°C a aproximadamente 150°C, preferiblemente de aproximadamente 20°C a aproximadamente 80°C. La reacción se realiza adecuadamente en una atmósfera inerte, tal como nitrógeno, y se puede realizar opcionalmente bajo presión, por ejemplo, una presión de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 bares.

20 La concentración del iniciador usado para preparar el polímero viviente puede variar también dentro de un amplio intervalo y se determina por el peso molecular deseado del polímero viviente.

Para proporcionar un polímero en estrella, los polímeros vivientes formados mediante el procedimiento anterior se pueden hacer reaccionar en una etapa de reacción adicional, con un agente de acoplamiento de polialqueno. Los agentes de acoplamiento de polialqueno capaces de formar polímeros en estrella se conocen desde hace varios años y se describen, por ejemplo, en la Patente de EE.UU. N° 3.985.830. Los agentes de acoplamiento de polialqueno son compuestos que tienen convencionalmente al menos dos grupos alqueno no conjugados. Dichos grupos están normalmente unidos al mismo resto aceptor de electrones, por ejemplo, un núcleo aromático. Dichos compuestos tienen grupos alqueno que son capaces de reaccionar independientemente con diferentes polímeros vivientes y a este respecto son diferentes de los monómeros polimerizables de dieno conjugados convencionales tales como butadieno, isopreno, etc. Se pueden usar agentes de acoplamiento de polialqueno puros o de calidad técnica. Dichos compuestos pueden ser alifáticos, aromáticos o heterocíclicos. Ejemplos de compuestos alifáticos incluyen poli(vinil-acetileno) y poli(alil-acetileno), diacetilenos, fosfatos así como dimetacrilatos, por ejemplo, etileno-dimetil-acrilato. Ejemplos de compuestos heterocíclicos adecuados incluyen divinil-piridina y divinil-tiofeno.

Los agentes de acoplamiento preferidos son los compuestos aromáticos de polialqueno y los más preferidos son los compuestos aromáticos de polivinilo. Ejemplos de dichos compuestos incluyen los compuestos aromáticos, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno, antraceno, naftaleno y dureno, que están sustituidos con al menos dos grupos alqueno, preferiblemente unidos directamente a los mismos. Ejemplos específicos incluyen los polivinilbencenos, por ejemplo, divinil-, trivinil- y tetravinil-bencenos; divinil-, trivinil- y tetravinil-orto-, meta- y para-xilenos, divinil-naftaleno, divinil-etil-benceno, divinil-bifenilo, diisobutenil-benceno, diisopropenil-benceno, y diisopropenil-bifenilo. Los compuestos aromáticos preferidos son los representados por la fórmula  $A-(CH=CH_2)_x$ , en la que A es un núcleo aromático opcionalmente sustituido y x es un número entero de al menos 2. El divinil-benceno, en particular, el meta-divinil-benceno, es el compuesto aromático más preferido. Se puede usar divinil-benceno puro o de calidad técnica (que contiene otros monómeros, por ejemplo, estireno y etil-estireno). Los agentes de acoplamiento se pueden usar en mezclas con pequeñas cantidades de monómeros añadidos que aumentan el tamaño de los núcleos, por ejemplo estireno o alquil-estireno. En tal caso, el núcleo se puede describir como un núcleo de poli(agente de acoplamiento de dialqueno/ compuesto monoalquenoil-aromático), por ejemplo, un núcleo de poli(divinilbenceno/compuesto aromático de monoalquenoil).

El agente de acoplamiento de polialqueno se debe añadir al polímero viviente después de que se complete sustancialmente la polimerización de los monómeros, es decir, el agente se debe añadir sólo después de que sustancialmente todo el monómero haya sido transformado en los polímeros vivientes.

50 La cantidad de agente de acoplamiento de polialqueno añadida puede variar dentro de un amplio intervalo, pero preferiblemente, se usa al menos 0,5 mol del agente de acoplamiento por mol de polímero viviente insaturado. Se prefieren cantidades de aproximadamente 1 a aproximadamente 15 moles, preferiblemente de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 5 moles por mol de polímero viviente. La cantidad, que se puede añadir en dos o más etapas, es usualmente una cantidad suficiente para transformar al menos aproximadamente del 80% en peso al 85% en peso del polímero viviente en polímero en forma de estrella.

La reacción de acoplamiento se puede realizar en el mismo disolvente que la reacción de polimerización viviente. La reacción de acoplamiento se puede realizar a temperaturas dentro de un amplio intervalo, tal como de 0°C a 150°C,

preferiblemente de aproximadamente 20°C a aproximadamente 120°C. La reacción se puede realizar en una atmósfera inerte, por ejemplo nitrógeno y bajo presión de aproximadamente 0,5 bares a aproximadamente 10 bares.

Los copolímeros lineales o con forma de estrella resultantes luego se pueden hidrogenar usando cualquier medio adecuado. Se puede usar un catalizador de hidrogenación, por ejemplo, un compuesto de cobre o molibdeno. Se pueden usar también catalizadores que contienen metales nobles, o compuestos que contienen metales nobles. Los catalizadores de hidrogenación preferidos contienen un metal no noble o un compuesto que contiene un metal no noble del Grupo VIII de la Tabla periódica, por ejemplo, hierro, cobalto y, particularmente níquel. Ejemplos específicos de catalizadores de hidrogenación preferidos incluyen níquel Raney y níquel sobre tierra de diatomeas. Los catalizadores de hidrogenación particularmente adecuados son los obtenidos haciendo reaccionar compuestos de metal-hidrocarbilo con compuestos orgánicos de uno cualquiera de los metales del grupo VIII hierro, cobalto o níquel, conteniendo estos últimos compuestos al menos un compuesto orgánico que está unido al átomo de metal mediante un átomo de oxígeno como se describe, por ejemplo, en la Patente de U.K. N° 1.030.306. Se da preferencia a los catalizadores de hidrogenación obtenidos haciendo reaccionar un trialkil-aluminio (por ejemplo trietil-aluminio (Al(Et<sub>3</sub>)) o triisobutil-aluminio) con una sal de níquel de un ácido orgánico (por ejemplo, diisopropil-salicilato de níquel, naftenato de níquel, 2-etil-hexanoato de níquel, di-terc-butil-benzoato de níquel, sales de níquel de ácidos monocarboxílicos saturados obtenidos mediante la reacción de olefinas que tienen de 4 a 20 átomos de carbono en la molécula con monóxido de carbono y agua en presencia de catalizadores ácidos) o con enolatos o fenolatos de níquel (por ejemplo, acetoniil-acetonato de níquel, la sal de níquel de butilacetofenona). Los catalizadores de hidrogenación adecuados serán bien conocidos por los expertos en la técnica y no se pretende de ninguna manera que la lista anterior sea exhaustiva.

La hidrogenación de los polímeros de la presente invención se realiza adecuadamente en solución, en un disolvente que es inerte durante la reacción de hidrogenación. Son adecuados compuestos hidrocarbonados saturados o mezclas de compuestos hidrocarbonados saturados. Ventajosamente, el disolvente de hidrogenación es el mismo que el disolvente en el que se realiza la polimerización. De manera adecuada, al menos el 50%, preferiblemente al menos el 70%, más preferiblemente al menos el 90%, y lo más preferiblemente al menos el 95% de la insaturación olefínica original esta hidrogenada.

De manera alternativa, los polímeros lineales y en estrella de la presente invención se pueden hidrogenar selectivamente de manera que las saturaciones de la olefina están hidrogenadas como se mencionó anteriormente, mientras que las insaturaciones aromáticas están hidrogenadas en menor grado. Preferiblemente, menos del 10%, más preferiblemente menos que 5% de las insaturaciones aromáticas están hidrogenadas.

Las técnicas de hidrogenación selectiva son bien conocidas por los expertos comunes en la técnica y se describen, por ejemplo, en la Patente de EE.UU. N° 3.595.942, Patente de EE.UU. N° Re 27.145, y Patente de EE.UU. N° 5.166.277.

El polímero se puede recuperar luego en forma sólida a partir del disolvente en el que se hidrogena mediante cualquier medio conveniente, tal como mediante la evaporación del disolvente. De manera alternativa, se puede añadir a la solución aceite, por ejemplo, aceite lubricante, y extraer el disolvente de la mezcla así formada para proporcionar un concentrado. Concentrados adecuados contienen de aproximadamente 3 % en peso a aproximadamente 25% en peso, preferiblemente de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 15% en peso del polímero en estrella.

Los polímeros lineales y en estrella de la presente invención se usan principalmente en la formulación de aceites lubricantes para el cárter para coches de pasajeros y motores diésel de función pesada, y en la formulación de fluidos de transmisión automática y comprenden una cantidad principal de un aceite de viscosidad de lubricación, un mejorador VI como el descrito anteriormente, en una cantidad efectiva para modificar el índice de viscosidad del aceite lubricante, y opcionalmente otros aditivos necesarios para proporcionar a la composición de aceite lubricante/fluido de transmisión automática las propiedades requeridas. Las composiciones de aceites lubricantes y de fluidos de transmisión automática pueden contener el mejorador del VI de polímero lineal y en estrella de la presente invención en una cantidad de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 2,5% en peso, preferiblemente de 0,3% en peso a aproximadamente 1,5% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 0,4% en peso a aproximadamente 1,3% en peso, establecida como porcentaje en peso de ingrediente activo (AI) en la composición de aceite lubricante/fluido de transmisión automática totalmente formulada. El mejorador del índice de viscosidad de la invención puede comprender el mejorador del VI solo, o se puede usar en combinación con otros mejoradores de VI, por ejemplo, en combinación con un mejorador del VI que comprende poliisobutileno, copolímeros de etileno y propileno (OCP), polimetacrilatos, copolímeros de metacrilato, copolímeros de un ácido dicarboxílico insaturado, y un compuesto de vinilo, interpolímeros de estireno y ésteres acrílicos, y copolímeros hidrogenados de estireno/isopreno, estireno/butadieno, y otros copolímeros de isopreno/butadieno hidrogenados, así como los homopolímeros parcialmente hidrogenados de butadieno e isopreno.

Los aceites de viscosidad de lubricación útiles en el contexto de la presente invención se pueden seleccionar de aceites lubricantes naturales, aceites lubricantes sintéticos y sus mezclas. El aceite lubricante puede variar en viscosidad desde aceites minerales destilados ligeros a aceites lubricantes pesados tales como aceites para motores de gasolina, aceites lubricantes minerales y aceites diésel de función pesada. Generalmente, la viscosidad del aceite

varía de aproximadamente 2 mm<sup>2</sup>/s a aproximadamente 40 mm<sup>2</sup>/s, especialmente de aproximadamente 4 mm<sup>2</sup>/s a aproximadamente 20 mm<sup>2</sup>/s, medida a 100°C.

5 Los aceites naturales incluyen aceites animales y aceites vegetales (por ejemplo, aceite de ricino, aceite de manteca); aceites de petróleo líquido y aceites minerales tratados con disolvente o tratados con ácido hidrorefinados de tipo parafínico, nafténico y parafínico-nafténico mixtos. Los aceites de viscosidad de lubricación procedentes de carbón o pizarra sirven también como aceites base útiles.

10 Los aceites lubricantes sintéticos incluyen aceites hidrocarbonados y aceites hidrocarbonados halo-sustituídos tales como olefinas polimerizadas e interpolimerizadas (por ejemplo, polibutilenos, polipropilenos, copolímeros de propileno-isobutileno, polibutilenos clorados, poli(1-hexenos), poli(1-octenos), poli(1-decenos)); alquil-bencenos (por ejemplo, dodecil-bencenos, tetradecil-bencenos, dinonil-bencenos, di(2-etilhexil)bencenos); polifenilos (por ejemplo, bifenilos, tercifenilos, polifenoles alquilados); y difenil-éteres alquilados y difenil-sulfuros alquilados y sus derivados, compuestos análogos y homólogos.

15 Los polímeros e interpolímeros de óxido de alquileo y sus derivados en los que los grupos hidroxilo terminales han sido modificados mediante esterificación, eterificación, etc.; constituyen otro tipo de aceites lubricantes sintéticos conocidos. Estos se ejemplifican mediante polímeros de polioxialquileo preparados mediante polimerización de óxido de etileno u óxido de propileno, y los alquil- y aril-éteres de polímeros de polioxialquileo (por ejemplo, metil-poliiso-propilenglicol-éter que tiene un peso molecular de 1000 o difenil-éter de polietilenglicol que tiene un peso molecular de 1000 a 1500); y sus ésteres mono y policarboxílicos, por ejemplo, los ésteres de ácido acético, ésteres de ácidos grasos de C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> mixtos y diéster de oxo-ácido de C<sub>13</sub> de tetraetilenglicol.

20 Otro tipo adecuado de aceites lubricantes sintéticos comprende los ésteres de ácidos dicarboxílicos (por ejemplo, ácido ftálico, ácido succínico, ácidos alquil-succínico y ácidos alquencil-succínico, ácido maleico, ácido azeliaco, ácido subérico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido adípico, dímero de ácido linoleico, ácido malónico, ácidos alquilmalónicos, ácidos alquencil-malónico) con un variedad de alcoholes (por ejemplo, alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol dodecílico, alcohol 2-etilhexílico, etilenglicol, dietilenglicol-monoéter, propilenglicol). Ejemplos  
25 específicos de dichos ésteres incluyen dibutil-adipato, di(2-etilhexil)sebacato, di-n-hexil-fumarato, dioctil-sebacato, di-iso-octil-azelato, diiodecil-azelato, dioctil-ftalato, didecil-ftalato, dieicosil-sebazato, el 2-etilhexil-diéster de dímero de ácido linoleico, y el éster complejo formado haciendo reaccionar un mol de ácido sebácico con dos moles de tetraetilenglicol y dos moles de ácido 2-etilhexanoico.

30 Los ésteres útiles como aceites sintéticos incluyen también los preparados a partir de ácidos monocarboxílicos de C<sub>5</sub> a C<sub>12</sub> y polioles y polioli-ésteres tales como neopentilglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol.

35 Los aceites basados en silicio tales como los aceites de polialquil-, poliaryl-, polialcoxi- o poliariloxisilicona y aceites de silicatos comprenden otro tipo útil de lubricantes sintéticos; dichos aceites incluyen tetraetil-silicato, tetraisopropil-silicato, tetra(2-etilhexil)silicato, tetra-(4-metil-2-etilhexil)silicato, tetra-(p-terc-butyl-fenil)silicato, hexa-(4-metil-2-etilhexil)disiloxano, poli(metil)siloxanos y poli(metilfenil)siloxanos. Otros aceites lubricantes sintéticos incluyen ésteres líquidos de ácidos que contienen fósforo (por ejemplo, tricresil-fosfato, trioctil-fosfato, dietil-éster de ácido decilfosfónico) y tetrahidrofuranos polímeros.

40 Los dispersantes sin cenizas mantienen en suspensión aceites insolubles procedentes de la oxidación del aceite durante el uso o combustión. Estos son particularmente ventajosos para evitar la precipitación de lodos y la formación de laca, particularmente en motores de gasolina.

45 Los detergentes que contienen metales o que forman cenizas actúan tanto como detergentes para reducir o retirar los depósitos como neutralizadores de ácidos o inhibidores de herrumbre, con lo que se reduce el desgaste y la corrosión y se alarga la vida del motor. Los detergentes comprenden generalmente una cabeza polar con una cola hidrófoba larga, comprendiendo la cabeza polar una sal metálica de un compuesto orgánico ácido. Las sales pueden  
50 contener una cantidad sustancialmente estequiométrica de metal en cuyo caso se describirán normalmente como sales normales o neutras, y tendrían típicamente un número total básico o TBN (como se puede medir por la norma ASTM D2896) de 0 a 80. Se puede incorporar una cantidad grande de base de metal haciendo reaccionar un compuesto de metal en exceso (por ejemplo, un óxido o hidróxido) con un gas ácido (por ejemplo, dióxido de carbono). El detergente sobrebásificado resultante comprende detergente neutralizado como la capa externa de una micela de base de metal (por ejemplo, carbonato). Dichos detergentes sobrebásificados pueden tener un TBN de 150 o más, y típicamente tendrán un TBN de 250 a 450 o más.

55 Las sales metálicas de dihidrocarbilo-ditiofosfato se usan frecuentemente como agentes antidesgaste y antioxidantes. El metal puede ser un metal alcalino o alcalinotérreo, o aluminio, plomo, estaño, molibdeno, manganeso, níquel o cobre. Las sales de zinc se usan más comúnmente en aceite lubricante y se pueden preparar según técnicas conocidas formando primero un ácido dihidrocarbilo-ditiofosfórico (DDPA), usualmente mediante la reacción de uno o más alcoholes o un fenol con P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> y luego neutralizando el DDPA formado con un compuesto de zinc. Por ejemplo, se puede preparar un ácido ditiofosfórico haciendo reaccionar mezclas de alcoholes primarios y secundarios. De manera alternativa, se pueden preparar ácidos ditiofosfóricos en los que los grupos hidrocarbilo en uno tienen un

carácter totalmente secundario y los grupos hidrocarbilo en los otros tienen un carácter totalmente primario. Para preparar la sal de zinc, se podría usar cualquier compuesto de zinc básico o neutro pero los óxidos, hidróxidos y carbonatos son generalmente los más empleados. Los aditivos comerciales contienen frecuentemente un exceso de zinc debido al uso de un exceso del compuesto de zinc básico en la reacción de neutralización.

5 Los inhibidores de oxidación o antioxidantes reducen la tendencia de los aceites minerales a deteriorarse durante el funcionamiento. El deterioro oxidativo se puede evidenciar por lodo en el lubricante, depósitos similares a lacas sobre las superficies metálicas, y por el aumento de la viscosidad. Dichos inhibidores de oxidación incluyen fenoles impedidos, sales de metales alcalinotérreos de alquilfenoltioésteres que tienen preferiblemente cadenas laterales de alquilo de C<sub>5</sub> a C<sub>12</sub>, nonilfenol-sulfuro de calcio, fenatos solubles en aceite y fenatos sulfurados, compuestos  
10 hidrocarbonados fosfosulfurados o sulfurados, ésteres de fósforo, tiocarbamatos de metal, compuestos de cobre solubles en aceite como se describe en la Patente de EE.UU. N° 4.867.890 y compuestos que contienen molibdeno y aminas aromáticas.

Los modificadores de fricción conocidos incluyen compuestos de órgano-molibdeno solubles en aceite. Dichos modificadores de fricción de órgano-molibdeno proporcionan también beneficios antioxidante y antidesgaste a una  
15 composición de aceite lubricante. Como un ejemplo de dichos compuestos de órgano-molibdeno soluble en aceite se pueden mencionar los ditiocarbamatos, ditiolfosfatos, ditiolfosfinatos, xantatos, tioxantatos, sulfuros y similares, y sus mezclas. Son particularmente preferidos los ditiocarbamatos, dialquilditiolfosfatos, alquil-xantanos y alquiltioxantanos, de molibdeno.

Otros materiales modificadores de la fricción conocidos incluyen monoésteres de glicerilo de ácidos grasos superiores, por ejemplo, mono-oleato de glicerilo; ésteres de ácidos policarboxílicos de cadena larga con dioles, por  
20 ejemplo, el éster de butanodiol de un ácido graso insaturado dimerizado; compuestos de oxazolina; y monoaminas alquil-sustituídas alcoxiladas, diaminas y alquil-éter-aminas, por ejemplo amina de sebo etoxilada y éter-amina de sebo etoxilada.

Los depresores del punto de fluidez, conocidos de otro modo como mejoradores de la fluidez de aceite lubricante (LOFI), disminuyen la temperatura mínima a la que el fluido fluirá o puede ser vertido. Dichos aditivos son bien  
25 conocidos. Compuestos típicos de esos aditivos que mejoran la fluidez a baja temperatura del fluido son copolímeros de fumarato de dialquilo de C<sub>8</sub> a C<sub>18</sub>/ acetato de vinilo, y polimetacrilatos.

El control de espuma se puede proporcionar mediante un agente antiespumante del tipo polisiloxano, por ejemplo, aceite de silicona a polidimetil-siloxano.

30 Algunos de los aditivos anteriormente mencionados pueden proporcionar una multiplicidad de efectos; de este modo, por ejemplo, un único aditivo puede actuar como un dispersante-inhibidor de oxidación. Esta solución es bien conocida y no necesita ser explicada adicionalmente en esta memoria.

Puede ser necesario también incluir un aditivo que mantenga la estabilidad de la viscosidad de la mezcla. De este modo, aunque los aditivos que contienen un grupo polar consiguen una viscosidad adecuadamente baja en el  
35 estado previo a la mezcla se ha observado que algunas composiciones aumentan la viscosidad cuando se almacenan durante periodos prolongados. Los aditivos que son efectivos en controlar esta viscosidad incluyen los compuestos hidrocarbonados de cadena larga funcionalizados mediante la reacción con ácidos o anhídridos mono o dicarboxílicos que se usan en la preparación de dispersantes sin cenizas como se describió anteriormente.

40 Se enumeran a continuación: cantidades efectivas representativas de dichos aditivos adicionales, cuando se usan en lubricantes para el cárter:

ADITIVO	% en peso (general)	% en peso (preferido)
Dispersante sin ceniza	0,1 - 20	1 - 8
Detergentes metálicos	0,1 - 1,5	0,2 - 9
Inhibidor de la corrosión	0 - 5	0 - 1,5
Dihidrocarbilo-ditiolfosfato de metal	0,1 - 6	0,1 - 4
Antioxidante	0 - 5	0,01 - 2
Depresor del punto de fluidez	0,01 - 5	0,01 - 1,5
Agente antiespumante	0 - 5	0,001 - 0,15
Agentes antidesgaste complementarios	0 - 1,0	0 - 0,5
Modificadores de fricción	0 - 5	0 - 1,5
Reserva base	Equilibrio	Equilibrio

Puede ser deseable, aunque no esencial preparar uno o más concentrados de aditivo que comprenden aditivos (los concentrados a veces se denominan paquetes de aditivos) con lo que se pueden añadir aditivos simultáneamente al aceite para formar la composición de aceite lubricante. La composición lubricante final puede emplear de 5 a 25% en peso, preferiblemente de 5 a 18% en peso, típicamente de 10 a 15% en peso del concentrado, siendo el resto aceite de viscosidad de lubricación.

La presente invención también incluye el descubrimiento sorprendente de que un fluido de transmisión formulado con un nuevo polímero modificador de la viscosidad presenta un ahorro de combustible mejorado con respecto a los fluidos de transmisión formulados con polímeros modificadores de la viscosidad convencionales como polimetacrilatos, cuando las viscosidades cinemáticas del fluido de transmisión de la invención y de los fluidos de transmisión formulados con polímeros modificadores de la viscosidad convencionales, respectivamente, son iguales. De este modo, en una realización no limitante, la presente invención es un método para mejorar el ahorro de combustible de un automóvil que comprende las etapas de: lubricar una transmisión automotora con una composición lubricante que comprende: (a) un aceite de viscosidad de lubricación con una composición lubricante que comprende: (a) un aceite de viscosidad de lubricación; (b) un polímero modificador de la viscosidad que comprende un polímero de tribloque lineal y un polímero en estrella que tiene múltiples brazos tribloque acoplados a un núcleo central, tal como un núcleo de divinilbenceno (DVB), en el que los polímeros de tribloque o brazos de tribloque contienen un bloque derivado de monómero de monoalquencil-areno colocado entre dos bloques parcial o completamente hidrogenados derivados de monómero de dieno, donde al menos uno de los bloques de dieno es un copolímero derivado de monómero dieno mixto, en el que de aproximadamente 65% en peso a aproximadamente 95% en peso de las unidades monómeras incorporadas son de isopreno y de aproximadamente 5% en peso hasta aproximadamente 35% en peso de las unidades monómeras incorporadas son de butadieno, y en el que al menos aproximadamente el 80% en peso de butadieno se incorpora en el bloque de copolímero aleatorio en una configuración 1,4-; y (c) un paquete de aditivos para mejora del rendimiento.

En esta realización, la presente invención utiliza métodos estándar para lubricar una transmisión que son bien conocidos en la técnica. Y la composición lubricante usada en el método de la presente invención se produce mezclando los componentes descritos anteriormente según procedimientos que son bien conocidos en la industria que utiliza equipos estándar.

Los paquetes de aditivos para mejora del rendimiento útiles en la presente invención son bien conocidos por los expertos en la técnica. Paquetes de aditivos para mejora del rendimiento adecuados son concentrados que comprenden mezclas de componentes químicos aditivos tales como agentes antidesgaste, antioxidantes, modificadores de fricción, inhibidores, detergentes, etc. que cuando se tratan a las dosis apropiadas en aceites de base lubricantes confieren propiedades deseadas al lubricante resultante. En el caso de la presente invención, estos paquetes de aditivos serían capaces de producir fluidos de transmisión manual, fluidos de transmisión automática (ATF), fluidos de transmisión continuamente variable (CVTF), fluidos de transmisión de doble embrague (DCTFs) y otros fluidos que son comúnmente usados en transmisiones automotoras.

Modificadores de fricción adecuados incluyen amidas; el producto de reacción de una poliamina y un ácido o anhídrido carboxílico; succinimidias y derivados de succinimidias; aminas etoxiladas; etc. Estos modificadores de fricción se describen en la Patente de EE.UU. N° 6.613.722 que se incorpora en esta memoria como referencia.

Agentes antidesgaste adecuados incluyen compuestos que contienen fósforo solubles en aceite. Ejemplos de compuestos de fósforo adecuados son: fosfitos y tiofosfitos (sus compuesto análogos de mono-alquilo, di-alquilo, tri-alquilo y parcialmente hidrolizados); fosfatos y tiofosfatos; aminas tratadas con fósforo inorgánico tal como ácido fosforoso, ácido fosfórico o sus tio-análogos; ditiodifosfatos de zinc; amino-fosfatos. Otros ejemplos de compuestos de fósforo adecuados incluyen: mono-n-butil-hidrógeno-ácido-fosfito; di-n-butil-hidrógeno-fosfito; trifenil-fosfito; trifenil-tiofosfito; tri-n-butilfosfato; dimetil-octadecenil-fosfonato, anhídrido succínico de poliisobutenilo de PM 900 (PIBSA) dispersante de poliamina tratado posteriormente con  $H_3PO_3$  y  $H_3BO_3$  (véase, por ejemplo, la Patente de EE.UU. N° 4.857.214); zinc-(di-2-etilhexilditiofosfato).

Compuestos de fósforo solubles en aceite adecuados incluyen también ésteres de ácido fosfórico y fosforoso tales como fosfitos y fosfatos de di-alquilo, tri-alquilo, tri-arilo y ésteres de fosfito de tioalquilo mixtos, por ejemplo, como los producidos en la Patente de EE.UU. N° 5.314.633, que se incorpora en esta memoria como referencia.

Un compuesto que contiene fósforo soluble en aceite puede estar presente en la composición en un cantidad que varía de aproximadamente 5 a aproximadamente 5.000 ppm de fósforo.

Se describen otros dispersantes, agentes antidesgaste, inhibidores de corrosión, detergentes, aditivos de presión extrema y adecuados otros compuestos similares en, por ejemplo, "Lubricant Additives" por C.V. Smalheer y R. Kennedy Smith, 1967, página 1-11 y en la Patente de EE.UU. N° 4.105.571, que se incorporan en esta memoria como referencia.

Como se estableció previamente, los paquetes de aditivos para mejora del rendimiento adecuados según la presente invención son concentrados que comprenden uno o más de los componentes descritos anteriormente. Dichos paquetes de aditivos para mejora del rendimiento se encuentran comúnmente disponibles y son bien

conocidos por los expertos en la técnica. Ejemplos de paquetes de aditivos para mejora del rendimiento comercialmente disponibles son: (1) los productos siguientes fabricados por Infineum USA L.P. (Linden, New Jersey): Infineum T4575, Infineum T4904 e Infineum T4300; (2) los productos siguientes fabricados por Afton, Inc. (Richmond, Virginia): Hitec 2038, Hitec 2435 y Hitec 3491; y (3) los siguientes productos fabricados por Lubrizol Corporation (Wickliffe, Ohio): Lubrizol 9680, Lubrizol 6373 y Lubrizol DCT 03 VW.

Cuando se añaden los paquetes de aditivos para mejora del rendimiento a los aceites base lubricantes a una concentración de tratamiento apropiada, estos confieren las propiedades deseadas a la composición lubricante resultante. Dependiendo del paquete de aditivos para mejora del rendimiento específico, se pueden producir diversas composiciones lubricantes tales como, fluidos de transmisión manual, fluidos de transmisión automática (ATF), fluidos de transmisión continuamente variable (CVTF), fluidos de transmisión de doble embrague (DCTF) y otros fluidos que son comúnmente usados en transmisiones automotoras.

En diversas realizaciones son limitantes, el paquete de aditivos para mejora del rendimiento está presente en la composición lubricante en una cantidad que varía de aproximadamente 1,0 por ciento en peso a aproximadamente 20,0 por ciento en peso. En una realización no limitante, la presente invención es un fluido de transmisión manual que comprende un aceite de viscosidad de lubricación como el descrito anteriormente, un polímero modificador de la viscosidad como el descrito anteriormente, y un paquete de aditivos para mejora del rendimiento específico. Un ejemplo de un paquete de aditivos para mejora del rendimiento comercialmente disponible para esta realización es Infineum T4804 de Infineum USA (Linden, NJ).

En otra realización no limitante, la composición lubricante de la invención es un fluido de transmisión automática que comprende un aceite de viscosidad de lubricación como el descrito anteriormente, un polímero modificador de la viscosidad como el descrito anteriormente y un paquete de aditivos para mejora del rendimiento específico. Ejemplos de paquetes de aditivos para mejora del rendimiento comercialmente disponibles son: Lubrizol 6950, Lubrizol 7900, Lubrizol 9614, Hitec 403, Hitec 420, Hitec 427, Infineum T4520 y Infineum T4540.

En todavía otra realización no limitante, la presente invención es un fluido de CVT que comprende un aceite de viscosidad de lubricación como el descrito anteriormente, un polímero modificador de la viscosidad como el descrito anteriormente, y un paquete de aditivos para mejora del rendimiento específico. Ejemplos de paquetes de aditivos para mejora del rendimiento comercialmente disponibles para esta realización son Infineum T4904, Hitec 2435 y Lubrizol 6373.

En otra realización no limitante, la presente invención es un fluido de DCT que comprende un aceite de viscosidad de lubricación como el descrito anteriormente, un polímero modificador de la viscosidad como el descrito anteriormente, y un paquete de aditivos para mejora del rendimiento específico. Ejemplos de paquetes de aditivos para mejora del rendimiento comercialmente disponibles para esta realización son Infineum T4300, Hitec 3491 y Lubrizol DCT 03 VW.

La presente invención también abarca composiciones lubricantes como las descritas anteriormente. Según la presente invención, la composición lubricante de la invención tiene una viscosidad media a 100°C de 2,0 a 10,0 mm<sup>2</sup>/s, y una viscosidad Brookfield de menos de 15 Pa.s, o menos de 10 Pa.s

### Ejemplos

Esta invención se entenderá adicionalmente haciendo referencia a los siguientes ejemplos no limitantes. En los Ejemplo, todas las partes son partes en peso, a menos que se indique de otro modo. Las propiedades de ciertos mejoradores de VI se describen usando ciertos términos de la técnica, como se define a continuación.

El "Índice de estabilidad a la Cizalladura (SSI)" mide la capacidad de los polímeros usados como mejoradores del V.I. en lubricantes para el cárter para mantener el poder de espesamiento durante SSI, es indicativo de la resistencia de un polímero a la degradación bajo condiciones de servicio. Cuanto más alto sea SSI, menos estable es el polímero, es decir, más susceptible es de degradación. SSI se define como el porcentaje de pérdida de viscosidad derivada del polímero y se calcula como sigue:

$$SSI = 100 \times \frac{kv_{reciente} - kv_{después}}{kv_{reciente} - kv_{aceite}}$$

en la que kv<sub>reciente</sub> es la viscosidad cinemática de la solución que contiene polímero antes de la degradación y kv<sub>después</sub> es la viscosidad cinemática de la solución que contiene polímero después de la degradación. SSI se determina convencionalmente usando la norma ASTM D6278-98 (conocido como el ensayo Kurt-Orban (KO) o ensayo de banco DIN). El polímero bajo ensayo se disuelve en un aceite base adecuado (por ejemplo, un disolvente extraído 150 neutro) hasta una viscosidad relativa de 2 a 3 mm<sup>2</sup>/s a 100°C y el fluido resultante se bombea a través del aparato de ensayo específico en el protocolo de ASTM D6278-98.

La “eficiencia de espesamiento (TE)” es representativa de la capacidad de los polímeros de espesar el aceite por unidad de peso y se define como:

$$TE = \frac{2}{c \ln 2} \ln \left( \frac{kv_{aceite+polimero}}{kv_{aceite}} \right)$$

en la que c es la concentración de polímero (gramos de polímero/100 gramos de solución),  $kv_{aceite+polimero}$  es la viscosidad cinemática del polímero en el aceite de referencia, y  $kv_{aceite}$  es la viscosidad cinemática del aceite de referencia.

El simulador de arranque en frío (CCS)” es una medida de las características de arranque en frío de lubricantes para el cárter y se determina convencionalmente usando una técnica como la descrita en la norma ASTM D5293-92.

El “scanning Brookfield” se usa para medir la viscosidad aparente de aceites de motor a bajas temperaturas. Una velocidad de cizalladura de aproximadamente  $0,2 \text{ s}^{-1}$  se produce a estrés de cizalladura por debajo de 100 Pa. La viscosidad aparente se mide continuamente a medida que la muestra se enfría a un ritmo de  $1^\circ\text{C/h}$  en el intervalo de  $-5^\circ\text{C}$  a  $-40^\circ\text{C}$ , o a la temperatura a la que la viscosidad sobrepasa los 40.000 mPa.s. El procedimiento de ensayo se define en la norma ASTM D5133-01. Las medidas resultantes del método de ensayo se presentan como la viscosidad en mPa.s o el equivalente en cP, el ritmo máximo de aumento de viscosidad (Índice de Gelificación) y la temperatura a la que se produce el Índice de Gelificación.

El “Viscosímetro mini rotatorio (MRV)-TP-1” mide el esfuerzo de fluencia y la viscosidad del aceites de motor después del enfriamiento a ritmos controlados durante un periodo de 45 horas a una temperatura de ensayo final entre  $-15^\circ\text{C}$  y  $-40^\circ\text{C}$ . El ciclo de temperatura se define en SAE Paper N° 850443, K.O. Henderson et al. El esfuerzo de fluencia (YS) se mide primero a la temperatura de ensayo y la viscosidad aparente y luego se mide a un estrés de cizalladura de 525 Pa a un ritmo de cizalladura de  $0,5$  a  $15 \text{ s}^{-1}$ . La viscosidad aparente se presenta en mPa-s o el equivalente en cP.

El “punto de fluidez” mide la capacidad de una composición de aceite de fluir a medida que disminuye la temperatura. El rendimiento se presenta en grados centígrados y se mide usando el procedimiento de ensayo descrito en la norma ASTM D97-02. Después de un calentamiento preliminar, la muestra se enfría a un ritmo específico y se examina a intervalo de  $3^\circ\text{C}$  para determinar las características de fluidez. La temperatura más baja a la que se observa movimiento de la muestra se refiere como el punto de fluidez. Cada MRV-TP-1, CCS y punto de fluidez es indicativo de las propiedades viscosimétricas a baja temperatura de las composiciones de aceite.

La “cristalinidad” en los polímeros de etileno-alfa-olefina se puede medir usando técnicas de rayos X conocidas en la técnica así como mediante el uso de un ensayo de calorimetría de barrido diferencial (DSC). La DSC puede usar para medir al cristalinidad como sigue: se recuece una muestra de polímero a temperatura ambiente (por ejemplo  $20\text{-}25^\circ\text{C}$ ) durante al menos 24 horas antes de la medida. Después, la muestra se enfría primero a  $-100^\circ\text{C}$  desde temperatura ambiente, y luego se calienta a  $150 \text{ C}$  a  $10^\circ\text{C/min}$ . La cristalinidad se calcula como sigue:

$$\% \text{ Cristalinidad} = \left( \sum \Delta H \right) \times x_{metileno} \times \frac{14}{4110} \times 100\%$$

en la que  $\Sigma\Delta H$  (J/g) es la suma del calor absorbido por el polímero antes de su temperatura de transición vítrea,  $x_{metileno}$  es la fracción molar de etileno en el polímero calculado, por ejemplo, de los datos de NMR de protón, 14 (g/mol) es la masa molar de una unidad de metileno, y 4110 (J/mol) el calor de fusión para un único cristal de polietileno en equilibrio.

La “temperatura de desmoronamiento en espiral” se puede medir representando la viscosidad relativa frente a la temperatura, donde la “viscosidad relativa” es la relación de la viscosidad cinemática de 1% en peso de polímero en un disolvente a  $100^\circ\text{C}$  a la viscosidad cinemática del disolvente a  $100^\circ\text{C}$ . La CCT es la temperatura a la que la viscosidad relativa es más alta.

Para los ejemplos, se prepararon una serie de polímeros en estrella que tenían las composiciones como las presentadas en la Tabla 1. Cada uno de los polímeros en estrella tenía un valor medio de aproximadamente 12,5 brazos por molécula en estrella.

Tabla 1

Ejemplo	Descripción	D' (Da)	D'' (Da)	PA (Da)	D/D''	PA/D''	% BD en brazo	Peso molecular de brazos total preciso (Da)*	Contenido PA (%)
1A (Comp.)	Tribloque EP-S-EP Sin butadieno (BD)	32620	15728	7500	2,0	0,5	0,00	55848	13,43
2A (Inv.)	Tribloque EP-S-EP con 22% en peso de EB en D'	34627	18314	18886	1,9	1,02	10,39	71827	26,29
3A (Inv.)	Tribloque EP-S-EP con 22% en peso de EB en D'	39637	19833	14867	1,8	0,78	11,02	74337	20,00
4A (Inv.)	Tribloque EP-S-EP con 22% en peso de EB en D'	27620	12605	20560	2,2	1,63	9,77	60785	33,82
5A (Inv.)	Tribloque EP-S-EP con 22% en peso de EB en D'	33118	13538	15562	2,4	1,15	11,88	62218	25,01
6A (Comp.)	Tribloque EP-S-EP con 22% en peso de EB en D'	26435	24838	16972	1,1	0,68	8,75	68245	24,87
7A (Comp.)	Tribloque EP-S-EP con 22% en peso de EB en D'	33410	15530	7730	2,2	0,50	10,90	56670	13,64
8A (Inv.)	Tribloque EP-S-EP con 15 % en peso de EB en D'	35710	16400	16700	2,2	1,02	9,64	68810	24,27
9A (Inv.)	Tribloque EP-S-EP con 15 % en peso de EB en D'	35400	15590	15460	2,3	0,99	9,99	66450	23,27

5 En la Tabla 1, "EP" indica unidades de etileno/propileno derivadas de la polimerización de isopreno; "EB" indica unidades de etileno/buteno derivadas de la polimerización de butadieno hidrogenado ("BD"); y "S" indica unidades derivadas de estireno. Los ejemplos de polímero 2A, 4A, 5A, 8A y 9A representan los polímeros en estrella según la presente invención.

10 Para cada uno de los polímeros en estrella de la Tabla 1, se determinaron la temperatura de desmoronamiento en espiral (CCT), (reserva base del Grupo III), la eficiencia de espesamiento (TE) y el índice de estabilidad a la cizalladura (SSI) de 30 ciclos. Se determinó TE usando 1% en peso de polímero en aceite diluyente STS ENJ-403. Los resultados se muestran la Tabla 2 siguiente.

Tabla 2

Ejemplo	CCT (°C)	TE	SSI	TE/SSI
1B	40	2,46	15,31	0,16
2B	120	2,44	8,40	0,29
3B	100	2,74	20,60	0,13
4B	120	1,89	0,93	2,03
5B	120	2,34	5,00	0,47
6B	60	2,31	20,25	0,11
7B	40	2,43	10,95	0,22
8B	120	2,32	4,13	0,56
9B	120	2,35	6,38	0,37

15 Una comparación entre el Ejemplo 1B y el Ejemplo 7B demuestra que la presencia de butadieno en al menos uno de los bloques D' y D'' afecta al SSI del polímero de bloque resultante. El Ejemplo 7B (comparativo) y los Ejemplos 2B, 4B, 8B y 9B tienen todas relaciones similares entre el tamaño de los bloques D' y D'', y contenidos de butadieno similares, pero diferentes contenidos de PA, y una comparación entre estos ejemplos demuestra el efecto del

5 tamaño del bloque de PA tanto sobre la CCT como sobre el SSI. Una comparación entre el Ejemplo 3B (de la invención no preferido) y los Ejemplos 2B, 4B, 8B y 9B demuestran el efecto que la relación entre el tamaño del bloque de PA y D'' tiene sobre el SSI, aunque el Ejemplo 3B proporciona un beneficio de ahorro de combustible (véase la Tabla 3). El Ejemplo 6 (comparativo) y los Ejemplos 8B y 9B tenían contenidos similares de butadieno y poliestireno, pero una relación diferente entre el tamaño de los bloques D' y D'' y una comparación entre estos ejemplos demuestra el efecto de la relación entre el tamaño de D' y D'' tanto sobre la CCT como sobre el SSI.

10 Las composiciones de aceites lubricantes luego se mezclaron usando una reserva base del Grupo III, y un paquete detergente/inhibidor comercial diseñado para un rendimiento de ahorro de combustible máximo (Infineum P6003, disponible de Infineum USA L.P. y Infineum UK, Ltd, a una concentración de tratamiento (TR) de 12,3% en peso) y cantidades de los polímeros de los Ejemplos 1A a 9A, proporcionando una composición de aceite lubricante de calidad 5W-30 que tiene una viscosidad a alta cizalladura a alta temperatura a 150°C (HTHS<sub>150</sub>) de 3,5 10<sup>-3</sup> Pa·s. El ahorro de combustible se midió en un funcionamiento del dinamómetro del bastidor en New European Drive Cycle (NEDC con respecto a un aceite de referencia CEC RL191/12 (aceite 15W-40).

Los resultados se muestran en la Tabla 3.

15 Tabla 3

Ejemplo	Ahorro de combustible frente a aceite de referencia (%)
1C	0,97
2C	1,95
3C	1,78
4C	1,92
5C	2,09
6C	muestra gelificada
7C	0,97 (estimado)
8C	2,10
9C	2,27

Como se muestra, se proporciona un rendimiento de ahorro de combustible máximo mediante los polímeros en estrella de la presente invención.

20 Con el fin de ilustrar el sorprendente descubrimiento de que un fluido de transmisión formulado con el nuevo polímero modificador de la viscosidad de la invención presenta un mayor ahorro de combustible con respecto a los fluidos de transmisión formulados con polímeros modificadores de la viscosidad convencionales como polimetacrilatos, cuando las viscosidades cinemáticas del fluido de transmisión de la invención y de los fluidos de transmisión formulados con polímeros modificadores de la viscosidad convencionales, respectivamente, son iguales, se prepararon los siguientes fluidos de transmisión: "Ejemplos 12-22" que ilustran fluidos comparativos que comprenden polímeros de polimetacrilato para la modificación de la viscosidad.

25 El Ejemplo 11 se preparó mezclando los siguientes componentes usando el equipo y procedimientos estándar como son bien conocidos en la técnica: (1) 7% en peso del polímero modificador de la viscosidad de la presente invención que se etiqueta como "STRIB"; (2) 7,5 % en peso de un paquete de aditivos para mejora del rendimiento comercialmente disponible de Infineum USA L.P. (Linden, NJ) como Infineum T4290; (3) 0,2 % en peso de un LOFI, Viscoplex 5011H suministrado por Evonik RohMax USA, Inc; y (4) el resto es aceite base PetroCanada Purity L65 (PC65) suministrado por PetroCanada (Alberta, CA). Todos los % en peso se basan en el peso total de la composición lubricante.

30 Se preparó el polímero modificador de la viscosidad de la invención en forma de un polímero en estrella que tiene un valor medio de aproximadamente 12,5 brazos por molécula en estrella, mezclando 10% en peso del polímero en estrella con 90% en peso de aceite base de alquibenceno Synnestic 5 suministrado por ExxonMobil en un mezclador Silverson durante 2 horas a 120°C con una velocidad de mezclado de 2.500 a 3.000 rpm.

35 El polímero modificador de la viscosidad resultante de la invención es un polímero de tribloque EP-S-EP con 22% en peso de EB en D' según la presente invención, donde D'(Da) es 33118; D''(Da) es 13538; PA(Da) es 15562; D'/D''

es 2,4; PA/D” es 1,15; % de BD en brazo es 11,88; peso molecular de brazo total real (Da) es 62218; y contenido de PA (%) es 25,01.

5 “EP” indica unidades de etileno/propileno derivada de polimerización de isopreno; “EB” indica unidades de etileno/buteno derivadas de la polimerización de butadieno hidrogenado (“BD”); y “S” indica unidades derivadas de estireno.

Se prepararon fluidos comparativos, Ejemplos 12-22, mezclando los siguientes componentes usando equipos y procedimientos estándares como es bien conocido en la técnica: (1) uno de cuatro (4) aceites base; (2) uno de tres (3) polímeros de metacrilato; (3) uno de dos (2) LOFI; y (4) un paquete de aditivos para mejora de rendimiento.

10 Los tres (3) modificadores de la viscosidad de polimetacrilato diferentes (“VM”) usados son todos fabricados por Evonik RohMax USA, Inc, (Horsham, Pennsylvania) y son como sigue: Viscoplex 12-075; Viscoplex 12-115; y Viscoplex 12-199.

Las cuatro (4) reservas base diferentes son como sigue: PetroCanada Purity L65 (“PC65”) suministrado por PetroCanada (Alberta, CA); Yubase 3 y Yubase 4 suministrados por SK Lubricants Co. Ltd. (Seul, Corea); y Synfluid PAO 2.5 (“PAO2.5”) suministrado por Chevron Phillips Chemical Company LLC (Woodlands, TX).

15 Los dos (2) LOFI usados son como sigue: Viscoplex 1-180 y Viscoplex 5011H, ambos suministrados por Evonik RohMax USA, Inc.

20 Y el paquete de aditivos para mejora del rendimiento era Infineum T4290 de Infineum USA. En los diversos ejemplos de fluidos, se mezcló tanto el 15% en peso como el 7,5% en peso del paquete de aditivos para mejora del rendimiento, basado en el porcentaje en peso del fluido, para preparar el fluido comparativo. La concentración de tratamiento para cada ejemplo aparece bajo “tratamiento añadido” en la Tabla 4.

La Tabla 4 muestra los tipos y cantidades específicos de polímero de polimetacrilato, LOFI y paquete de aditivos para mejora del rendimiento, respectivamente, incluidos en los Ejemplos. El resto es aceite base.

25 Los ejemplos comparativos se mezclaron para variar las viscosidades cinemáticas objeto a 100°C (“KV100”) variando la cantidad de modificador de viscosidad para una concentración de tratamiento de paquete de aditivos y una mezcla de aceite base dados.

El Ejemplo 23 se compró. Es el fluido de relleno de fábrica usado por Hyundai Motor Company para sus transmisiones de 6 velocidades.

30 Véase la Tabla 4 siguiente para un resumen de la información composicional concerniente a los ejemplos de las composiciones lubricantes. La “viscosidad de reserva base” es la viscosidad de la reserva base antes de la adición de cualquier aditivo. En la Tabla, los productos Viscoplex aparecen como una “V” seguida del número del producto.

Tabla 4. Información composicional para los ejemplos

Ej.	Tratamiento Añadido (% en peso)	Reserva base	Viscosidad Suministro base (mm <sup>2</sup> /s)	VM	Tratamiento de VM (% en peso)	LOFI	Tratamiento de LOFI (% en peso)
21	7,5	PC65	2,5	STRIB	7	V5011H	0,2
22	15	PC65	2,5	V12-199	6	VI-180	0,3
23	7,5	PC65	2,5	V12-199	8,5	VI-180	0,3
24	15	PC65	2,5	V12-199	3,5	VI-180	0,3
25	7,5	PAO2.5	2,5	Ninguno	0	Ninguno	0
26	15	Yubase 3	3,0	V12-199	4,7	VI-180	0,3
27	15	PC65	2,5	V12-115	7,5	VI-180	0,3
28	15	Yubase 3	3,0	V12-199	1,5	VI-180	0,3
29	15	Yubase 3	3,0	V12-115	5,5	VI-180	0,3
30	7,5	PC65	2,5	V12-199	5,5	VI-180	0,3
31	15	Yubase 3/4	3,7	V12-075	11,5	VI-180	0,3
32	7,5	PAO2.5	2,5	V12-199	4	VI-180	0,2

5 Se midieron las viscosidades cinemáticas a 20°C, 40°C y 100°C –KV20, KV40 y KV100- de los fluidos de los ejemplos usando procedimientos estándar. Y los fluidos de los ejemplos se evaluaron para determinar el ahorro de combustible según el protocolo de ensayo de New European Driving Cycle (“NEDC”) de la siguiente manera. Se realizaron ensayos para medir la eficiencia de una transmisión automática de seis velocidades lubricada con un ejemplo de fluido que se midió usando el protocolo de ensayo NEDEC (3) según la Directiva EU 98/69/EC en un vehículo Hyundai Tucson. El procedimiento NEDC era una combinación del ECE-15 y el EUDC (Extra Urban Driving Cycle) con un procedimiento de encendido en frío.

10 El resultado del protocolo de ensayo NEDC es un ahorro de combustible del vehículo presentado en litros de combustible consumidos por kilómetro de conducción. Los números más bajos para el ahorro de combustible son el resultado deseado.

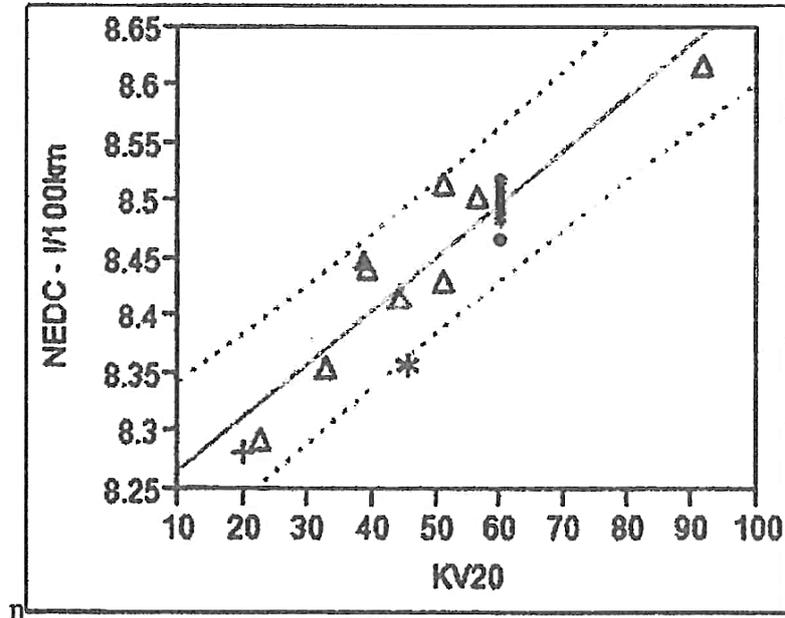
La Tabla 5 muestra las siguientes propiedades de rendimiento medidas de los fluidos de los ejemplos: KV20, KV40, KV100 y los resultados del protocolo de ensayo de ahorro de combustible NEDC para cada uno de los fluidos de los ejemplos.

Tabla 5. Propiedades de rendimiento de medida de los ejemplos

Ej.	KV100 [mm <sup>2</sup> /s]	KV20 [mm <sup>2</sup> /s]	kV40 [mm <sup>2</sup> /s]	Resultado NEDC [l/100 km]
11	5,68	45,25	21,83	8,36
22	5,55	44,19	21,938	8,42
23	5,52	38,38	20,085	8,45
24	4,62	38,8	18,77	8,44
25	2,78	19,6	9,97	8,28
26	5,45	50,85	23,69	8,52
27	5,53	51	25,25	8,43
28	4,5	43,74	19,93	8,42
29	5,55	55,96	25,29	8,51
30	4,59	32,59	16,65	8,36
31	7,82	91,4	38,27	8,62
32	3,46	22,2	11,88	8,30
33	5,46	56,69	26,09	8,50

15 La Figura 1 es una gráfica de los resultados de la Tabla 5. La gráfica muestra el ajuste estadístico de una línea generada representando el consumo de combustible en litros /100 km frente a la viscosidad cinemática a 20°C.

Figura 1. Ajuste bivariado de resultados de NEDC



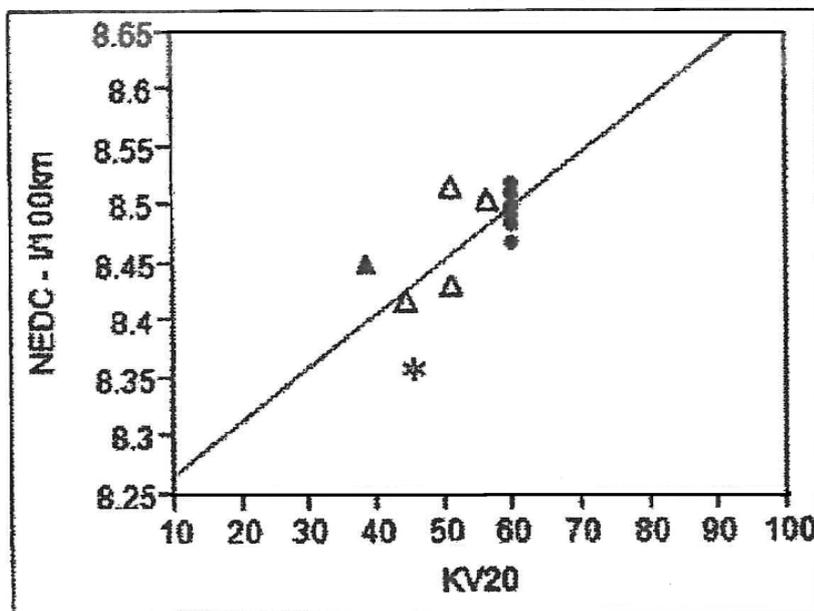
5 Los símbolos “•” a KV20 de aproximadamente 62 mm<sup>2</sup> son ejecuciones de repetición del Ejemplo 23. El ejemplo 23 se midió seis (6) veces. Los valores registrados [l/100 km] eran: 8,49, 8,50, 8,48, 8,52, 8,51 y 8,47. La medida de 8,50/110 km aparece en la Tabla 5.

Los símbolos “Δ” representan los valores de NEDC medidos para los Ejemplos 12-22. Las líneas de puntos representan un intervalo de confianza del 95% para los datos generados.

Los símbolos “\*” a KV20 de aproximadamente 45,25 mm<sup>2</sup>/s representan el Ejemplo 1 según la presente invención. Para el Ejemplo 11 en otros KV20, se genera una línea discontinua extrapolando el ajuste estadístico.

10 La Figura 2 es una gráfica sólo de los Ejemplos 11, 12, 13 y 16-18 así como las medidas de repetición para el Ejemplo 23.

Figura 2. Consumo de combustible NEDC frene a la viscosidad cinemática a 20°C.



5 En conclusión, las composiciones lubricantes que comprenden un polímero en estrella según la presente invención presentan un rendimiento de ahorro de combustible superior con respecto a las composiciones lubricantes que contienen polímeros modificadores de la viscosidad convencionales como polimetacrilatos a la misma viscosidad cinemática. El ejemplo 11 y el ejemplo 12 son directamente comparables. Como se muestra en la Tabla 5, el Ejemplo 11 presenta un rendimiento de ahorro de combustible superior al del Ejemplo 12. El ahorro de combustible medido para el Ejemplo 11 era de 8,36 litros/100 kilómetros y el ahorro de combustible del fluido comparativo que tenía el mismo KV20, Ejemplo 12, era de 8,42 litros/100 kilómetros.

10 Las Figuras 1 y 2 ilustran además el rendimiento de ahorro de combustible superior a un KV20 común de las composiciones lubricantes según la presente invención en comparación con las composiciones lubricantes que contienen polímeros modificadores de la viscosidad convencionales como polimetacrilatos. Claramente, el producto que comprende un polímero en estrella de la presente invención como el representado por el símbolo “\*” tiene un ahorro de combustible inferior al de los ejemplos comparativos.

15 Los principios, realizaciones preferidas y modos de operación de la presente invención han sido descritos en la anterior memoria. Lo que los solicitantes entregan es su invención, sin embargo, no se tiene que interpretar como que está limitada a las realizaciones particulares descritas, ya que dichas realizaciones descritas se consideran ilustrativas más que limitantes.

Además, cuando se usa para describir combinaciones de componentes (por ejemplo, mejorador de VI, aditivos y aceite) el término “que comprende” se debe interpretar como que incluye la composición resultante de mezclar los componentes indicados.

20

## REIVINDICACIONES

1. Polímeros adecuados para su uso como un mejorador del índice de viscosidad para composiciones de aceites lubricantes, los cuales incluyen polímeros lineales hidrogenados caracterizados por la fórmula:



5 y polímeros en estrella hidrogenados caracterizados por la fórmula:



10 en la que D' representa un bloque derivado de dieno; PA representa un bloque derivado de monoalquencil-areno; D'' representa un bloque derivado de dieno; n representa el número medio de brazos por polímero en estrella formado por la reacción de 2 o más moles de un agente de acoplamiento de polialquencileno por mol de brazos; y X representa un núcleo de un agente de acoplamiento de polialquencilo; en la que al menos uno de los bloques de dieno D' y D'' es un copolímero de bloque derivado de monómero de dieno mixto, en la que de 65% en peso a 95% en peso de las unidades monómeras incorporadas proceden de isopreno y de 5% en peso a 35% en peso de las unidades monómeras incorporadas proceden de butadieno, y en la que al menos el 80% en peso del butadieno está incorporado en una configuración 1,4-; y en la que D' tiene un peso molecular medio numérico de 10.000 a 120.000 daltons; PA tiene un peso molecular medio numérico de 10.000 a 50.000 daltons; y D'' tiene un peso molecular medio numérico de 5.000 a 60.000 daltons.

2. Los polímeros según la reivindicación 1, en los que D' tiene un peso molecular medio numérico de 20.000 a 60.000 daltons.

20 3. Los polímeros, según las reivindicaciones 1 o 2, en los que PA tiene un peso molecular medio numérico de 12.000 a 35.000 daltons.

4. Los polímeros, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en los que D'' tiene un peso molecular medio numérico de 10.000 a 30.000 daltons.

25 5. Los polímeros, según la reivindicación 1, en los que D' tiene un peso molecular medio numérico de 20.000 a 60.000 daltons; D'' tiene un peso molecular medio numérico de 8.000 a 30.000 daltons; y PA tiene un peso molecular medio numérico de 12.000 a 35.000 daltons.

6. Los polímeros, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en los que la relación entre el peso molecular medio numérico de D' y el peso molecular medio numérico de D'' es al menos 1,4:1.

7. Los polímeros, según la reivindicación 6, en los que la relación entre el peso molecular medio numérico de D' y el peso molecular medio numérico de D'' es al menos 2,0:1.

30 8. Los polímeros, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en los que la relación entre el peso molecular medio numérico de PA y el peso molecular medio numérico de D'' es al menos 0,75:1.

9. Los polímeros, según la reivindicación 8, en los que la relación entre el peso molecular medio numérico de PA y el peso molecular medio numérico de D'' es al menos 1,0:1.

35 10. Los polímeros, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en los que para el polímero en estrella n es, en valor medio, de 4 a 25.

11. Los polímeros, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en los que el polímero en estrella tiene un peso molecular medio numérico total de 100.000 daltons a 1.000.000 daltons.

12. Los polímeros, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en los que el polímero lineal tiene un peso molecular medio numérico total de 40.000 daltons a 1.000.000 daltons.

40 13. Una composición de aceite lubricante que comprende una cantidad principal de aceite de viscosidad de lubricación y polímeros de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en una cantidad de 0,1 a 2,5 % en peso de ingrediente activo en la composición de aceite lubricante efectiva para modificar el índice de viscosidad de la composición de aceite lubricante.

45 14. El uso de polímeros, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, como un aditivo en una cantidad efectiva de 0,1 a 2,5% en peso de ingrediente activo en una composición de aceite lubricante que comprende una cantidad principal de aceite de viscosidad de lubricación para modificar la viscosidad de la composición de aceite lubricante.

15. Un concentrado que comprende de 3% en peso a 25% en peso del polímero en estrella mencionado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.