

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 674**

51 Int. Cl.:

C08F 8/04 (2006.01) **C08F 236/10** (2006.01)

C08C 19/02 (2006.01)

C08C 19/44 (2006.01)

C08F 212/08 (2006.01)

C10M 143/00 (2006.01)

C10M 143/12 (2006.01)

C08F 297/04 (2006.01)

C08L 9/06 (2006.01)

C08L 15/00 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2011 E 11772995 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.08.2015 EP 2632963**

54 Título: **Copolímeros de estireno-butadieno hidrogenados y procedimiento para su preparación**

30 Prioridad:

25.10.2010 IT MI20101971

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

25.09.2015

73 Titular/es:

**VERSALIS S.P.A. (100.0%)
Piazza Boldrini, 1
20097 San Donato Milanese (MI), IT**

72 Inventor/es:

**CAVALLO, CLAUDIO;
ZINNA, MARIANNA y
RIGHI, SANDRA**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 546 674 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

Copolímeros de estireno-butadieno hidrogenados y procedimiento para su preparación

Campo de la invención

5 La presente invención se dirige a copolímeros de estireno-butadieno hidrogenados y al procedimiento para su preparación. Más específicamente, la presente invención se dirige a copolímeros de estireno-butadieno hidrogenados que tienen una estructura al azar y de bloques. Los copolímeros objeto de la presente invención pueden usados en la preparación de mejoradores del índice de viscosidad en composiciones de aceites lubricantes.

Antecedentes de la técnica

10 Las composiciones de aceites lubricantes para ser usados en aceites del cárter del motor incluyen aceites de base y aditivos que mejoran el rendimiento y aumentan la vida efectiva del lubricante. Las composiciones de aceites lubricantes de cárteres pueden contener diversos componentes polímeros que pueden ser usados para mejorar el rendimiento viscométrico del aceite del motor.

15 Los polímeros se usan como mejoradores del índice de la viscosidad y a menudo comprenden copolímeros de etileno y propileno, entre otros. Un desafío para los formuladores de aceites es encontrar polímeros que puedan mejorar el rendimiento de la viscosidad a temperaturas elevadas así como mejorar el rendimiento a bajas temperaturas como el rendimiento de arranque del motor en frío. Estas propiedades, entre otras, pueden provocar compensaciones con respecto a aditivos polímeros dados en que una mejora en un aspecto puede estar contrarrestada por un rendimiento reducido en otro aspecto. Adicionalmente, hay siempre un estímulo comercial de tener un polímero que sea eficaz a las concentraciones más bajas razonables con el fin de minimizar el coste de un producto o aditivo dado para aceites de motores.

20 Los documentos DE10724914 y US4.156.673 describen mejoradores del índice de viscosidad que comprenden que comprenden un polímero hidrogenado en forma de estrella.

Sumario de la invención

25 Consecuentemente, es un objeto de la presente invención proporcionar un copolímero de estrella de estireno-butadieno hidrogenado que tenga buenos rendimientos cuando es añadido a composiciones de aceites lubricantes. La presente invención se expone en las reivindicaciones anejas, que forman también parte integral de la presente memoria descriptiva.

30 El copolímero de estrella de estireno-butadieno hidrogenado se forma a partir de monómeros de estireno y butadieno en una relación de 3 a 25% de estireno para 97 a 75% de butadieno en peso. El grado de hidrogenación del polímero de estrella es de al menos 95%. Alternativamente, el grado de hidrogenación del polímero de estrella es de al menos 95%. Alternativamente, el polímero de estrella hidrogenado puede tener al menos un 98% de grado de hidrogenación o, alternativamente, un 99% de grado de hidrogenación. La relación de monómeros de estireno y butadieno puede ser de 5 a 20% de estireno para 95 a 80% de butadieno o, alternativamente, 10% de estireno y 90% de butadieno.

35 El polímero de estrella puede ser un copolímero de estireno-butadieno al azar hidrogenado o, alternativamente, un copolímero de bloques de estireno-butadieno hidrogenado. El polímero de estrella objeto de la presente invención puede ser usado en un ejemplo para preparar un mejorador del índice de viscosidad. Un mejorador del índice de viscosidad es una mezcla de un aceite de base y de 10 a 15% del presente copolímero de estrella de estireno-butadieno hidrogenado.

40 El mejorador del índice de viscosidad puede ser añadido a un lubricante que comprende uno o más de un aceite del grupo I, grupo II, grupo III o grupo IV, con el fin de mejorar el valor viscométrico mini-rotatorio (MRV TP-1) de al menos 5.000 cP, generalmente de al menos 8.000 cP, sobre un lubricante modificado con las mismas cantidades de un mejorador del índice de viscosidad que contiene un copolímero de estrella de estireno-isopreno hidrogenado o un copolímero de olefina diluido con el mismo aceite de base aproximadamente al mismo nivel de dilución, generalmente a una viscosidad cinemática equivalente a 100 °C.

45 Se describe también un método para preparar un copolímero de estrella de estireno-butadieno hidrogenado. El método incluye las etapas de suministrar monómeros de butadieno y estireno a un reactor sustancialmente exento de oxígeno y humedad a una temperatura de 30-70 °C en un disolvente inerte. Se añade un catalizador basado en litio al reactor. Puede ser añadido un modificador al reactor. Seguidamente se hacen reaccionar el butadieno y el estireno para formar un copolímero intermedio de estireno-butadieno. El copolímero intermedio de estireno-butadieno se hace reaccionar en presencia de un agente acoplante polivalente para formar un polímero de estrella de estireno-butadieno. El polímero de estrella es seguidamente hidrogenado en presencia de un segundo catalizador. El disolvente inerte es separado, por ejemplo, mediante barrido con vapor de agua, dando lugar a un polímero sólido que se seca.

55

Descripción detallada de la invención

La presente invención se dirige a un copolímero de estrella de estireno-butadieno hidrogenado. La relación de estireno a butadieno con respecto a los monómeros usados en la formulación del copolímero de estrella es de 3 a 25% de estireno y 97 a 75% de butadieno, alternativamente 5 a 20% de estireno y 95 a 80% de butadieno. En un ejemplo, el estireno está aproximadamente en 10% y el butadieno en 90% como consecuencia de los componentes en el copolímero de estrella. El presente copolímero de estrella se disuelve en un aceite de base aproximadamente de 1 a 20% p del copolímero de estrella. El aditivo de lubricante (mejorador del índice de viscosidad) está entonces listo para ser usado en un aceite de cárteres de motor completamente formulado.

El copolímero de estrella descrito en la presente memoria descriptiva incluye brazos de copolímero de estireno-butadieno unidos a un agente o núcleo de acoplamiento polivalente para formar el copolímero de estrella de múltiples brazos. En un ejemplo, el agente de acoplamiento es un núcleo de divinil-benceno. De forma alternativa, el agente de acoplamiento puede ser tricloruro o tetracloruro de silicio o estaño.

Volviendo en primer lugar a los brazos de estireno-butadieno, como se mencionó anteriormente, la relación relativa de monómeros de estireno y butadieno usados en la formación de los brazos de la estrella es de 3 a 25% de estireno y 97 a 75% de butadieno, alternativamente 5 a 20% de estireno y 95 a 80% de butadieno y, en un ejemplo, 10% de estireno y 90% de butadieno.

Estos brazos del polímero se pueden formar de diferentes maneras, o en combinaciones diferentes de maneras con el fin de crear estructuras específicas de los brazos del polímero. El brazo del polímero puede tener una arquitectura al azar, creciente o de bloques. Por ejemplo, la reacción que crea el polímero de estireno-butadieno puede ser completamente al azar en cuanto que los monómeros de estireno y butadieno se hacen reaccionar todos conjuntamente al mismo tiempo. El resultado es un polímero de estireno-butadieno al azar en el que los monómeros están distribuidos al azar en la cadena de los brazos del polímero.

Alternativamente, el estireno y el butadieno se pueden unir conjuntamente en forma de un formato de copolímero de bloques de manera que se usa una reacción en múltiples etapas. En cada etapa, el estireno o butadieno se unen secuencialmente al brazo de la etapa anterior para formar así un copolímero de bloques. Además de la formación de copolímeros al azar lineales y copolímeros de bloques, es posible usar una combinación de reacciones para formar un copolímero parcialmente al azar y parcialmente de bloques de estireno y butadieno.

Estos se pueden formar también a partir de un copolímero creciente en el que el brazo está compuesto, al menos en un extremo, por un primer monómero relativamente puro y, en el otro extremo, un segundo monómero relativamente puro. La parte de la mitad del brazo es más de una composición gradiente de los dos monómeros. La elección de un copolímero de estireno-butadieno es favorable también en cuanto al coste, disponibilidad comercial, facilidad de manejo y otras propiedades de tratamiento. Alternativamente, el tipo específico de copolímero de estireno-butadieno puede depender también de las diferencias reales de rendimiento entre los polímeros como consecuencia de ensayos posteriores de los brazos del polímero de estireno-butadieno diversamente formados.

En un ejemplo, los brazos del polímero se preparan a partir de técnicas de polimerización aniónica. Los iniciadores incluyen, por ejemplo, iniciadores de hidrocarbilo-litio como compuestos de alquil-litio (por ejemplo, metil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio), compuestos de cicloalquil-litio (por ejemplo, ciclohexil-litio) y compuestos de aril-litio (por ejemplo, fenil-litio, 1-metilestiril-litio, p-tolil-litio, naftil-litio y 1,1-difenil-3-metilpentil-litio). También, los iniciadores útiles incluyen naftaleno-sodio, 1,4-disodio-1,1,4,4-tetrafenilbutano, difenilmetil-potasio o difenilmetil-sodio.

El procedimiento de polimerización anterior se lleva a cabo en ausencia de humedad y oxígeno y en presencia de al menos un disolvente inerte. En una realización, se realiza una polimerización aniónica en ausencia de cualquier impureza que sea perjudicial para un sistema catalizador aniónico. El disolvente inerte incluye un hidrocarburo, un disolvente aromático o un éter. Disolventes adecuados incluyen isobutano, pentano, ciclopentano, n-hexano, ciclohexano, benceno, tolueno, xileno, tetrahidrofurano, diglima, tetraglima, ortoterfenilo, bifenilo, decalina o tetralina.

En una realización adicional, la polimerización aniónica se lleva a cabo en presencia de agentes modificadores de bases de Lewis, en particular éteres y aminas. Agentes modificadores adecuados incluyen etilenglicol-dimetil- o dietil- o dibutil-éter, dietilenglicol-dimetil o dietil o dibutil-éter, trietilenglicol-dimetil- o dietil-éter, tetrahidrofurano, 2-metoxi de etil-tetrahidrofurano, 2-metoxi-metil-tetrahidrofurano, 2,5-dimetoxi-metil-tetrahidrofurano, dioxano, preferentemente un modificador de 2-metoxi de etil-tetrahidrofurano (THFA de etilo) de acuerdo con la solicitud de patente europea EP 1.829.906.

El copolímero con arquitectura radial o de estrella objeto de la presente invención contiene normalmente brazos polímeros que pueden estar químicamente unidos a una parte del núcleo. La presente del núcleo puede ser un agente de acoplamiento polivalente como un monómero no acrílico de divinilo polivalente, oligómero, polímero o copolímero del mismo o tetracloruro de silicio o estaño. En una realización, el monómero no acrílico de divinilo polivalente es divinil-benceno.

La cantidad de agente de acoplamiento polivalente puede ser una cantidad adecuada para proporcionar el acoplamiento del copolímero previamente preparado en forma de brazos en un núcleo que comprende el agente de acoplamiento en forma monómera, oligómera o polímera, para proporcionar un polímero de estrella. Como se

describió anteriormente, las cantidades adecuadas se pueden determinar fácilmente por un experto en la técnica con una experimentación mínima, incluso aunque pueden estar implicadas diversas variables. Por ejemplo, si se emplea una cantidad excesiva de agente de acoplamiento, o si permanece un excesivo monómero sin reaccionar a partir de la formación de los brazos polímeros en el sistema, se puede producir una reticulación en lugar de la formación de la estrella. Normalmente, la relación en moles de brazos polímeros a agente de acoplamiento puede ser 50:1 a 1:1, o 30:1 a 2:1 o 20:1 a 4:1, o aproximadamente 15:1 a 10:1. La relación deseada puede ser ajustada también para tener en cuenta la longitud de los brazos, ya que los brazos más largos a veces toleran o requieren más agente de acoplamiento que los brazos más cortos. Normalmente, el copolímero así preparado es soluble en un aceite de viscosidad lubricante.

En una realización, los brazos polímeros del copolímero tienen una polidispersidad de 2 o menos, o 1,7 o menos, o 1,5 o menos, por ejemplo, de 1 a 1,4 medida antes de la formación del copolímero radial o de estrella o en unidades no acopladas. La composición global, que contiene copolímeros con la arquitectura radial o de estrella de la presente invención, puede tener por tanto brazos polímeros no acoplados todavía presentes (también denominados cadena polímera o copolímero lineal) y el porcentaje de conversión de una cadena polímera en copolímero radial o de estrella puede ser de al menos 50%, por ejemplo al menos 70%, al menos 75% o al menos 80%. En una realización, la conversión de cadena polímera en copolímero radial o de estrella puede ser de 90%, 95% o aproximadamente 100%.

En una realización, una parte de las cadenas polímeras no forma un copolímero de estrella y permanece en forma de un polímero lineal. En una realización, el copolímero es una mezcla de (i) un copolímero con arquitectura radial o de estrella y (ii) c (también denominadas brazos polímeros no acoplados). En diferentes realizaciones, la cantidad de arquitectura radial o de estrella en la composición del copolímero puede ser de 10% p a 85% p, preferentemente de 25% p a 70% p de la cantidad de copolímero. En diferentes realizaciones, las cadenas polímeras lineales pueden estar presentes de 15% p a 90%p, preferentemente de 30% p a 75% p, de la cantidad de composición de polímero global.

El copolímero con arquitectura radial o de estrella puede tener 3 o más brazos, o 5 o más brazos, o 7 o más brazos o 10 o más brazos. En otras realizaciones, puede haber 12 o más brazos, o 20 o más brazos. Generalmente, el número de brazos varía en el intervalo de 3 a 30, preferentemente de 4 a 20.

El peso molecular medio M_p del copolímero de estrella final depende del tamaño y el número medio de brazos en cada molécula. En una realización, el peso molecular medio de la molécula de estrella (determinado mediante GPC/UV) es mayor que 250.000, alternativamente mayor que 270.000 y todavía adicionalmente mayor que 300.000, hasta, por ejemplo, 700.000. El peso molecular medio M_p de cada brazo en estas moléculas de estrella (GPC/UV) es de más de 30.000, alternativamente más de 35.000 y t_v de forma adicionalmente alternativa, más de 45.000 hasta, por ejemplo, 90.000.

El peso molecular del polímero se determinó mediante cromatografía de permeación de gel usando columnas PLGEL 10e5-10e5-10e4-10e3-10e6-500, 25 Pump Agilent 1050, UV Detector a una longitud de onda de 254 nm, disolvente/eluyente THF, flujo de 1 ml/min, T 25°C, volumen de inyección 250 microlitros, Calibración de Poliestireno Estándar, Método Universal de Calibración.

El número de brazos en el polímero de estrella es estimado mediante el método GPC-MALLS usando columnas PLGEL 10e5-10e5-10e4-10e3-10e6-500, Pump Agilent 1050, Detector DRI Agilent 1047 A, Detector MALLS DAWN DSP longitud de onda 632 nm, dn/dc 0,138-0,141 ml/g (polímero parental), dn/dc 0,095-0,097 ml/g (polímero hidrogenado), disolvente/eluyente THF, flujo 1 ml/min, T 25 °C.

El presente copolímero de estrella es una molécula hidrogenada. El grado de hidrogenación es mayor 95%, alternativamente mayor 98% y t_v de forma alternativa mayor que aproximadamente 99%. En los siguientes ejemplos, se usa un catalizador de titanio en la hidrogenación del copolímero. Preferentemente, la etapa de hidrogenación se lleva a cabo de acuerdo con el procedimiento descrito en la solicitud de patente europea EP 914.867 y en la solicitud de patente europea EP 816.382.

En la formulación de un mejorador del índice de viscosidad, el copolímero de estrella descrito en la presente memoria descriptiva es añadido a un aceite de base de viscosidad lubricante (diluyente) para formar el aditivo de lubricante. Los aceites de viscosidad lubricantes útiles como los diluyentes de la presente invención se pueden seleccionar entre aceites lubricantes naturales, aceites lubricantes sintéticos y sus mezclas.

Los aceites naturales incluyen aceites animales y aceites vegetales (por ejemplo, aceite de ricino, aceite de sebo); aceites de petróleo líquidos y aceites minerales hidro-refinados, tratados con disolventes o tratados con ácidos o los tipos parafínicos, nafténicos y parafínicos-nafténicos mixtos. Los aceites de viscosidad lubricante derivados de carbón o pizarra sirven también como aceites de base útiles.

Los aceites lubricantes sintéticos incluyen aceites de hidrocarburos y aceites de hidrocarburos halo-sustituídos como olefinas polimerizadas e interpolimerizadas; alquilbencenos; polifenilos y difenil-éteres alquilados y sulfuros de difenilo alquilados y sus derivados, análogos y homólogos.

Los polímeros de óxidos de alquileno y sus interpolímeros y derivados, cuando los grupos hidroxilos terminales han

sido modificados mediante esterificación, eterificación, etc., constituyen otra clase de aceite lubricante sintético conocido.

Otra clase adecuada de aceites lubricantes sintéticos comprende los ésteres de ácidos dicarboxílicos con una diversidad de alcoholes (por ejemplo, alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol dodecílico, alcohol 2 de etilhexílico, etilenglicol, dietilenglicol-monoéter, propilenglicol).

El aceite diluyente puede comprender un aceite del grupo I, grupo II, grupo III, grupo IV o grupo V o combinaciones de los aceites anteriormente mencionados. El aceite diluyente puede comprender también una combinación de uno o más aceites del grupo I y uno o más aceites del grupo II, grupo III, grupo IV o grupo V. Preferentemente, desde un punto de vista económico, el aceite diluyente es una mezcla de aceite del grupo I y uno o más aceites del grupo II, grupo III, grupo IV o grupo V, más preferentemente una mezcla de aceite del grupo I y uno o más aceites del grupo II o grupo III.

Las definiciones para los aceites usados en la presente memoria descriptiva son las mismas que las que se encuentran en la publicación de la entidad American Petroleum Institute (API) "Engine Oil Licensing and Certification System", Industry Services Department, decimocuarta edición, diciembre de 1996, Addendum-1, diciembre de 1998.

El polímero de estrella es añadido al aceite de base para formar un mejorador del índice de viscosidad en una relación de 1-20% p, alternativamente 10-15% p o tv de forma alternativamente adicional aproximadamente 12% p.

Finalmente, el mejorador del índice de viscosidad se usará en conexión con una composición lubricante completamente formulada. La cantidad de aditivo de lubricante que es usada en la composición lubricante completamente formulada es suficiente para proporcionar aproximadamente 0,1 a 5% p de polímero de estrella en la composición lubricante completamente formulada. Alternativamente, aproximadamente 0,3 a 2% p o todavía de forma alternativamente adicional aproximadamente 0,5 a 1,5% p del lubricante completamente formulado.

Es posible e incluso deseable incluir otros tipos de aditivos en una composición lubricante completamente formulada. Estos otros aditivos pueden incluir detergentes, dispersantes, modificadores de la viscosidad, modificadores del rozamiento, desactivadores de metales, modificadores de la viscosidad dispersante, agentes para presiones extremas, agentes antidesgaste, antioxidantes, inhibidores de la corrosión, inhibidores de la formación de espuma, emulsionantes, depresores del punto de fluidez, agentes de sellado por hinchamiento y sus mezclas. Estos otros aditivos de lubricantes pueden ser combinados en cantidades variables unos respecto a otros.

Ejemplo 1 (Polímero de estrella de estireno-butadieno al azar)

Se usó el siguiente procedimiento para crear un ejemplo de un polímero de estrella de estireno/butadieno e incorporarlo a un aceite de base para formar un aditivo de lubricante. En este ejemplo hay una polimerización completamente al azar de monómeros de estireno y butadieno.

a. Se copolimerizaron butadieno (~90%) y estireno (~10%) en un reactor limpio exento de oxígeno y humedad a una concentración de aproximadamente 10% y 30-70 °C en un disolvente de ciclohexano usando n-butil-litio como catalizador, en presencia de tetrahidrofurano como un modificador para controlar la cantidad de 1,2 frente a 1,4 de polimerización de butadieno. La polimerización se completa en aproximadamente 20 minutos. Seguidamente, se añade divinil-benceno al reactor con el fin de acoplar los polímeros en una estructura de estrella. Esto tarda aproximadamente 60 minutos. Finalmente, se añade terc-butanol a los reactantes para neutralizar cualesquiera centros activos restantes de forma que no tenga lugar un crecimiento adicional de las cadenas.

b. La solución de polímero de estrella es seguidamente hidrogenada usando un catalizador de titanio a 120 °C, en que la que se consigue un grado de hidrogenación de más de 99%.

c. El polímero de estrella de estireno-co-butadieno hidrogenado es seguidamente recuperado de la solución a través de una serie de etapas de barrido con vapor de agua, extrusión y secado.

El procedimiento que antecede puede variar en muchos aspectos. El disolvente en el que son polimerizados el butadieno y estireno es un disolvente de ciclohexano, pero son aceptables y pueden ser usados otros disolventes inertes indicados con anterioridad en la presente memoria descriptiva. Tb, el catalizador en esta reacción de polimerización es n-butil-litio. Pueden ser usados otros catalizadores basados en litio. También está indicado el uso de tetrahidrofurano como un modificador para controlar la cantidad de polimerización 1,2 frente a 1,4 de butadieno. Pueden ser análogamente otros modificadores basados en éteres. La cantidad de polimerización 1,2 de butadieno constituye más de 50%, alternativamente más de 53% y, tv de forma adicionalmente alternativa, más de 54% del polímero final.

Los copolímeros al azar de estireno-butadieno hidrogenado formados en la presente invención se usaron como ejemplos de productos R-1 y R-2 en la Tabla 1. El polímero de estrella de estireno-co-butadieno hidrogenado secado se disuelve en aceite de base a aproximadamente 12% p de polímero, calentando la solución a 120-150 °C bajo una atmósfera de nitrógeno durante 4-8 horas.

Ejemplo 2 (polímero de estrella de copolímero de bloques de estireno-butadieno)

El siguiente procedimiento se usó para crear un ejemplo de un polímero de estrella de estireno-butadieno e incorporarlo a un aceite de base para formar un aditivo de lubricante. En este ejemplo, se forma un copolímero de bloques en forma de estrella de estireno y butadieno.

- 5 a. Se polimerizó estireno (~10%) en un reactor limpio exento de oxígeno y humedad a una concentración de aproximadamente 10% y 30-70 °C en un disolvente de ciclohexano usando n-butil-litio como catalizador; después de aproximadamente 20 minutos se añade butadieno (~90%) al reactor, en presencia de tetrahidrofurano como modificador para controlar la cantidad de polimerización 1,2 frente 1,4 de butadieno. La polimerización adicional se completa en aproximadamente 20 minutos. Seguidamente, se añade divinil-benceno al reactor con el fin de acoplar los polímeros en forma de una estructura de estrella. Esto tarda aproximadamente 60 minutos. Finalmente, se añade terc-butanol a los reactantes para neutralizar cualesquiera centros activos restantes de forma que no pueda tener lugar un crecimiento de cadenas adicional.
- 10 b. La solución de polímero de estrella es seguidamente hidrogenada usando un catalizador de titanio a 120 °C, en la que se consigue un grado de hidrogenación de 99+%.
- 15 c. Seguidamente se recupera el polímero de estrella de bloques de estireno-butadieno hidrogenado de la solución a través de una serie de etapas de barrido con vapor de agua, extrusión y secado.

El procedimiento que antecede se puede variar en muchos aspectos. El disolvente en el que se polimerizan el butadieno y estireno es un disolvente de ciclohexano, pero son aceptables y pueden ser usados otros disolventes inertes indicados con anterioridad en la presente memoria descriptiva. Tb, el catalizador en esta reacción de polimerización es n-butil-litio. Pueden ser usados otros catalizadores basados en litio. Tb está indicado el uso de tetrahidrofurano como un modificador para controlar la cantidad de polimerización 1,2 frente a 1,4 de butadieno. Esto es un aspecto significativo del procedimiento de reacción. La cantidad de polimerización 1,2 de butadieno constituye más de 50%, alternativamente más de 53% y tv de forma adicionalmente alternativa más de 54% del polímero final. Si hay menos de 50% del polímero 1,2 de butadieno, entonces se forma un polímero cristalino que no es deseable. Tb, anteriormente, es útil el uso de un catalizador de titanio para conseguir la hidrogenación. El catalizador de titanio puede ser dejado simplemente en el polímero final y no es necesario separarlo.

Los copolímeros de bloques de estireno-butadieno hidrogenado formados en la presente invención se usaron como ejemplos de productos B-1 y B-2 en la Tabla 1. El polímero de estrella de bloques de estireno-co-butadieno hidrogenado es disuelto en aceite de base a aproximadamente 12% p de polímero, calentando la solución a 120-150 °C bajo atmósfera de nitrógeno durante 4-8 horas.

Aditivo de lubricante y ejemplos de aceites lubricantes formulados

Los polímeros que anteceden se usaron para formular muestras de aditivos de lubricantes que fueron comparadas con productos de referencia disponibles en el comercio. Los productos de referencia son ShellVis 261 (SV-261) y Lubrizol Lz7077 (Lz7077). La Tabla 1 siguiente es una descripción de las características físicas y los atributos de rendimiento de las referencias frente a los aditivos de lubricantes y composiciones de aceites lubricantes completamente formuladas como se describen en la presente memoria descriptiva.

Tabla 1

Producto	SV-261	Lz 7077	Ejemplo R-1	Ejemplo R-2	Ejemplo B-1	Ejemplo B-2
Descripción	Polímero de estrella, copolímero de bloques de estireno-isopreno hidrogenado	Polímero lineal, copolímero al azar de etileno-propileno	Polímero de estrella, copolímero al azar de estireno-butadieno hidrogenado	Polímero de estrella, copolímero al azar de estireno-butadieno hidrogenado	Polímero de estrella, copolímero de bloques de estireno-butadieno hidrogenado	Polímero de estrella, copolímero de bloques de estireno-butadieno hidrogenado
Estructura del polímero						
Vinilo 1,2%	NA	NA	53	55,7	51	54
Hidrogenación %	99	NA	99	99	98	99
Estireno % p	7	NA	8,5	10,7	7,6	11,00

ES 2 546 674 T3

Producto	SV-261	Lz 7077	Ejemplo R-1	Ejemplo R-2	Ejemplo B-1	Ejemplo B-2
Descripción	Polímero de estrella, copolímero de bloques de estireno-isopreno hidrogenado	Polímero lineal, copolímero al azar de etileno-propileno	Polímero de estrella, copolímero al azar de estireno-butadieno hidrogenado	Polímero de estrella, copolímero al azar de estireno-butadieno hidrogenado	Polímero de estrella, copolímero de bloques de estireno-butadieno hidrogenado	Polímero de estrella, copolímero de bloques de estireno-butadieno hidrogenado
Propiedades del polímero (1)						
Mp*10 ³ , Daltones (2)	313 (980)	160	359 (1080)	369 (1060)	346 (930)	338 (870)
Mn*10 ³ , Daltones	223	94	262	281	258	279
Parental brazo Mp*10 ³ , Daltones (3)	51,0	NA	49,2	51,0	44,7	45,1
Estrella Mp*10 ³ , Daltones (2)	(900)	NA	(870)	(960)	(872)	(870)
Mp/Mn	1,41	1,70	1,37	1,31	1,34	1,21
Número de brazos F (4)	18	NA	17,4	16,8	18	17
Composición y propiedades del concentrado mejorador del IV						
Polímero activo % p	11,6	12,4	12	12	12	12
Aceite de Base (Grupo I), % p	88,4	87,6	88	88	88	88
Viscosidad cinemática, cSt a 100 °C						
Poder de espesamiento, polímero al 1% p						
Índice de estabilidad en cizallamiento, % de pérdida TP	27	23	26	27	13,4	11,4

ES 2 546 674 T3

Producto	SV-261	Lz 7077	Ejemplo R-1	Ejemplo R-2	Ejemplo B-1	Ejemplo B-2
Descripción	Polímero de estrella, copolímero de bloques de estireno-isopreno hidrogenado	Polímero lineal, copolímero al azar de etileno-propileno	Polímero de estrella, copolímero al azar de estireno-butadieno hidrogenado	Polímero de estrella, copolímero al azar de estireno-butadieno hidrogenado	Polímero de estrella, copolímero de bloques de estireno-butadieno hidrogenado	Polímero de estrella, copolímero de bloques de estireno-butadieno hidrogenado
Composición y Propiedades del aceite 10W40						
ID %	11,6	11,6	11,6	11,6	11,6	11,6
Concentrado mejorador del IV, %	8,87	10,9	9,13	9,19	9,59	10,33
Depresor del punto de fluidez, %	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Aceite de base 150N, %	48,57	47,30	48,41	48,37	48,13	47,67
Aceite de base 100N, %	30,76	30,00	30,66	30,64	30,49	20,20
Total	100	100	100	100	100	100
Viscosidad Cinemática, cSt a 100 °C	14,37	14,37	14,36	14,42	14,43	14,42
CCS a -25 °C, cP	5.574	6.592	5.315	5.214	5.880	5.738
MRV TP-1 a -30 °C, cP	39.658	36.682	25.490	24.612	27.968	28.465
Deformación elástica MRV, g	0	0	0	0	0	0
Índice de gelificación, D5133G	4,5	6,6	5,2	4,8	10,50	5,30
TBS a 150 °C, cP	3,65	4,00	3,88	3,69	3,72	3,77

(1) Los valores son obtenidos mediante GPC/UV

(2) Los valores entre paréntesis son obtenidos mediante un instrumento GPC/MALLS/RI

(3) Valores referidos al producto antes de la hidrogenación

(4) F se calcula como Mp estrella/Mp brazo

- 5 La Tabla 1 que antecede recoge las propiedades viscométricas ventajosas observadas como consecuencia del uso del polímero de estrella de estireno-butadieno de la presente invención en una composición mejoradora del índice de viscosidad y una composición de aceite 10W40 formulada. Las propiedades viscométricas incluyen propiedades a bajas temperaturas como el ensayo simulador de cárter en frío (CCS) (ASTM D-5293) y ensayo viscométrico mini-rotatorio (MRV) (ASTM D-4684). Las propiedades a temperaturas elevadas incluyen el rendimiento de espesamiento tras la adición del polímero y el índice de estabilidad en cizallamiento (SSI) (ASTM D-6278).
- 10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un copolímero de estrella de estireno-butadieno hidrogenado, en que el copolímero de estrella se forma a partir de una pluralidad de brazos unidos a un núcleo central y en que cada brazo está constituido a partir de monómeros de estireno y butadieno en una relación de 3 a 25% de estireno para 97 a 75% de butadieno en peso, en que el grado de hidrogenación del polímero de estrella es de al menos 95% y la cantidad de polimerización 1,2 de butadieno constituye más de 50% del polímero final.
2. El copolímero de la reivindicación 1, en que el copolímero de estrella hidrogenado tiene un grado de hidrogenación de 98%.
- 10 3. El copolímero de la reivindicación 1, en que el copolímero de estrella tiene un peso molecular medio (Mp) de al menos 250.000.
4. El copolímero de la reivindicación 1, en que la relación de monómeros de estireno y butadieno es de 5 a 20% de estireno para 95 a 80% de butadieno.
5. El copolímero de la reivindicación 1, en que la relación de monómeros de estireno y butadieno es de 10% de estireno y 90% de butadieno.
- 15 6. El copolímero de la reivindicación 1, que comprende un número de brazos que varía en el intervalo de 3 a 30.
7. El copolímero de la reivindicación 1, en el que cada brazo comprende un copolímero de estireno-butadieno al azar hidrogenado.
8. El copolímero de la reivindicación 1, en el que cada brazo comprende un copolímero de bloques de estireno-butadieno hidrogenado.
- 20 9. El copolímero de la reivindicación 1, en que cada brazo tiene un peso molecular medio (Mp) de más de 30.000.