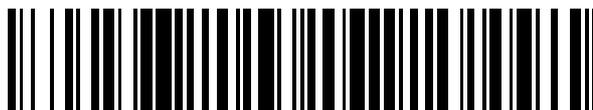


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 598 128**

51 Int. Cl.:

C10M 143/12 (2006.01)

C10M 143/16 (2006.01)

C08F 236/08 (2006.01)

C08F 236/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.06.2004 E 04076679 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2016 EP 1493800**

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

30 Prioridad:

01.07.2003 US 611231

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

25.01.2017

73 Titular/es:

**INFINEUM INTERNATIONAL LIMITED (100.0%)
P.O. BOX 1, MILTON HILL
ABINGDON, OXFORDSHIRE OX13 6BB, GB**

72 Inventor/es:

**BRIGGS, STUART y
CHU, CHIN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 598 128 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

Agentes mejoradores del índice de viscosidad para composiciones de aceites lubricantes

5 La invención se dirige a polímeros adecuados para usar como agentes mejoradores del índice de viscosidad para composiciones de aceites lubricantes que contienen los polímeros definidos. Más específicamente, la presente invención se dirige a ciertos copolímeros al azar con forma de estrella de isopreno y butadieno, copolímeros de bloques en los que al menos un bloques es un copolímeros al azar de isopreno y butadieno; y a composiciones de aceites lubricantes que contienen los copolímeros definidos.

10 Los aceites lubricantes para usar en aceites para cárteres de motores contienen componentes que se usan para mejorar el rendimiento viscosimétrico del aceite de motor, es decir, para proporcionar aceites multigrado tales como SAE 5W-30, 10W-30 y 10W-40. Estos agentes potenciadores del rendimiento viscosimétrico, comúnmente denominados agentes mejoradores del índice de viscosidad (VI) incluyen copolímeros olefínicos, polimetacrilatos, copolímeros en estrella y de bloques estireno/dieno hidrogenado y polímeros en estrella de isopreno hidrogenado.

15 Los copolímeros olefínicos (u OCP) usados como agentes mejoradores del índice de viscosidad comprenden convencionalmente copolímeros de etileno, propileno y, opcionalmente, un dieno. Las pequeñas cadenas laterales poliméricas no ejercen un efecto modificador de la viscosidad sustancial en el aceite. El propileno polimerizado tiene una ramificación metilo por cada dos átomos de carbono de la cadena principal. El polímero de etileno es sustancialmente de cadena lineal. Por lo tanto, a una cantidad constante de polímero en el aceite (tasa de tratamiento), un OCP que tenga un mayor contenido de etileno mostrará un mayor efecto espesante a alta temperatura (eficiencia de espesamiento, o TE). Sin embargo, las cadenas de polímero que tengan largas secuencias de etileno tienen una estructura polimérica más cristalina. Los polímeros cristalinos son menos solubles en aceites que los polímeros amorfos y, como resultado, el OCP puede separarse del aceite provocando la obturación de los filtros del motor (y la pérdida del efecto modificador de la viscosidad). Además, se han encontrado OCPs que tienen segmentos sustancialmente cristalinos, de nuevo principalmente a bajas temperaturas, que interactúan con las ceras del aceite, y otras cadenas de OCP, lo cual da lugar a aumentos incontrolables de la viscosidad a baja temperatura y, en casos extremos, a la gelificación del aceite lubricante. Se ha encontrado que estos problemas se manifiestan en OCPs polimerizados con catalizadores de Ziegler Natta que contienen más que aproximadamente 60% en peso de etileno (de aquí en adelante denominados en esta memoria como "OCP(s) de alto contenido de etileno").

30 Debido a su arquitectura molecular, se sabe que los polímeros en estrella proporcionan una mejor estabilidad a la cizalladura que los OCPs. Están comercialmente disponibles agentes mejoradores VI que son polímeros en estrella fabricados por hidrogenación de isopreno aniónicamente polimerizado. La polimerización aniónica da lugar a una distribución baja de pesos moleculares (Mw/Mn). La hidrogenación da lugar a unidades alternantes de etileno/propileno que tienen una composición comparable a un polímero derivado de 40% en peso de etileno y 60% en peso de propileno. Estos agentes mejoradores VI proporcionan una excelente estabilidad a la cizalladura, buena solubilidad y excelentes propiedades a temperaturas frías. Sin embargo, aún son posibles mejoras en el equilibrio entre la eficiencia espesante y la estabilidad a la cizalla de polímeros en estrella.

40 La Patente de EE.UU. n° 4.116.917 ejemplifica ciertos polímeros en estrella que comprenden brazos rematados con poli(butadieno/isopreno) hidrogenado que contienen aproximadamente 44,3% en peso de polímero derivado de butadieno. Puesto que el butadieno reacciona inicialmente más rápido que el isopreno cuando se inicia la polimerización aniónica con butilo secundario-litio (el procedimiento descrito en la patente), se forma en primer lugar un bloque de polibutadieno. Cuando la concentración de butadieno disminuye conforme transcurre la polimerización, el isopreno comienza a añadirse al polímero vivo de modo que, cuando la reacción de polimerización ha finalizado, la cadena está constituida por un bloque de polibutadieno, un segmento rematado que contiene tanto butadieno como producto de adición de isopreno, y un bloque de poliisopreno que da lugar a cadenas vivas de polímero rematado que, cuando se condensa con divinilbenceno, producen un polímero en estrella que tiene un bloque de polibutadieno posicionado distalmente del núcleo condensado con divinilbenceno. Se encontró que las largas secuencias de etileno de estos bloques externos de polibutadieno hidrogenado causaban los mismos problemas de rendimiento a baja temperatura asociados con los OCPs de alto contenido de etileno.

50 El documento US 4.156.673 describe un agente mejorador del índice de viscosidad para composiciones de aceites lubricantes, el cual es un polímero hidrogenado conformado en estrella que comprende un núcleo de poli(poli-agente de condensación alquenoil) y al menos cuatro brazos poliméricos unidos al núcleo, donde los brazos son homopolímeros y copolímeros hidrogenados de dienos conjugados, copolímeros hidrogenados de dienos conjugados y monoalquenoil arenos, o mezclas de los mismos.

55 Para proporcionar una mejora de la eficiencia espesante, 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 tribloques de poliisopreno/polibutadieno/poliisopreno hidrogenado. El bloque de polibutadieno hidrogenado proporciona un mayor contenido de etileno, lo cual mejora la eficiencia espesante. La patente sugiere que, colocando el bloque de polibutadieno hidrogenado más próximo al núcleo, temperatura podría minimizarse el efecto adverso sobre las propiedades a baja temperatura. Se encontró que tales polímeros proporcionan mejores propiedades a baja

temperatura con relación a los polímeros de brazos rematados de la Patente de EE.UU. n° 4.116.917. Sin embargo, cuando a tales polímeros se les añadió un bloque de polibutadieno hidrogenado de un tamaño suficiente para dar un crédito a la eficiencia espesante, se mantuvo un débito en el rendimiento a baja temperatura con relación a los polímeros puros de poliisopreno.

- 5 Por lo tanto, se mantiene la necesidad de agentes mejoradores VI que sean capaces de proporcionar una TE comparable a la del OCP de alto contenido de etileno, sin la reducción asociada de la solubilidad y el rendimiento a temperaturas frías.

Según un primer aspecto de la invención, se proporciona una clase de polímeros adecuados para usar como agentes mejoradores del índice de viscosidad para composiciones de aceites lubricantes, polímeros que comprenden copolímeros al azar hidrogenados conformados en estrella de isopreno y butadieno, en los que al menos 70% en peso del butadieno se incorpora al polímero como unidades 1,4 y la relación en peso de producto de adición de isopreno a producto de adición de butadieno está en el intervalo de aproximadamente 90:10 a aproximadamente 70:30, preferiblemente de aproximadamente 85:15 a aproximadamente 80:20.

15 Preferiblemente, el polímero en estrella contiene de aproximadamente 5 a 25 brazos, preferiblemente de aproximadamente 15 a 20 brazos, donde cada brazo preferiblemente tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 10.000 a 300.000, más preferiblemente de aproximadamente 40.000 a 140.000.

Según un segundo aspecto de la invención, se proporciona una composición de aceite lubricante que comprende una cantidad principal de aceite de viscosidad lubricante, y un copolímero como en el primer aspecto, en una cantidad efectiva para modificar el índice de viscosidad de la composición de aceite lubricante.

20 Según un tercer aspecto de la invención, se proporciona un método para modificar el índice de viscosidad de una composición de aceite lubricante que comprende una cantidad principal de aceite de viscosidad lubricante, método que comprende añadir a dicho aceite de viscosidad lubricante una cantidad efectiva de un copolímero como en el primer aspecto.

25 Según un cuarto aspecto de la invención, se proporciona el uso de un copolímero del primer aspecto para modificar el índice de viscosidad de una composición de aceite lubricante.

Los monómeros de isopreno que pueden usarse como los precursores de los copolímeros de la presente invención pueden incorporarse al polímero como unidades de configuración 1,4 ó 3,4, y mezclas de las mismas. Preferiblemente, la mayoría del isopreno se incorpora al polímero como unidades 1,4, en una cantidad tal como mayor que aproximadamente 60% en peso, más preferiblemente mayor que aproximadamente 80% en peso, tal como 80% a 100% en peso, lo más preferiblemente mayor que aproximadamente 90% en peso, tal como 93% en peso a 100% en peso.

30 Los monómeros de butadieno que pueden usarse como los precursores de los copolímeros de la presente invención pueden incorporarse al polímero como unidades de configuración 1,2 o 1,4. En los polímeros de la presente invención, al menos aproximadamente 70% en peso, tal como al menos aproximadamente 75% en peso, preferiblemente al menos aproximadamente 80% en peso, tal como al menos 85% en peso, más preferiblemente al menos aproximadamente 90% en peso, tal como 95 a 100% en peso, del butadieno se incorpora al polímero como unidades 1,4.

40 Los copolímeros útiles incluyen los preparados en masa, suspensión, disolución o emulsión. Como es bien conocido, la polimerización de monómeros para producir polímeros hidrocarbonados puede conseguirse usando iniciadores o catalizadores de polimerización de radicales libres, catiónicos y aniónicos. Preferiblemente, los copolímeros al azar de la presente invención se forman vía polimerización aniónica ya que se ha encontrado que la polimerización aniónica proporciona copolímeros que tienen una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) estrecha, tal como una distribución de pesos moleculares de menos que 1,2. Más preferiblemente, los copolímeros al azar de la presente invención se forman polimerizando una mezcla de monómeros isopreno y butadieno, en disolución, en presencia de un iniciador aniónico, para formar un polímero vivo.

45 Como es bien conocido, y descrito, por ejemplo en la Patente de EE.UU. n° 4.116.917, los polímeros vivos pueden prepararse mediante polimerización aniónica en disolución de una mezcla de los monómeros diénicos conjugados en presencia de un metal alcalino o un hidrocarburo-metal alcalino, por ej., naftaleno de sodio, como iniciador aniónico. El iniciador preferido es litio o un hidrocarburo de monolitio. Hidrocarburos de monolitio adecuado incluyen compuestos insaturados tales como alil-litio, metalil-litio; compuestos aromáticos tales como fenil-litio, los toliil-litio, los xilil-litio y los naftil-litio, y en particular los alquil-litio tales como metil-litio, etil-litio, propil-litio, butil-litio, amil-litio, hexil-litio, 2-etilhexil-litio y n-hexadecil-litio. El iniciador preferido es butilo secundario-litio. El o los iniciadores pueden añadirse a la mezcla de polimerización en dos o más etapas, opcionalmente junto con monómero adicional. Los polímeros vivos son olefinicamente insaturados.

50 Los copolímeros al azar vivos pueden representarse por la fórmula A-M, en la que M es un grupo carbaniónico, es decir, litio, y A es un copolímero al azar de poliisopreno y polibutadieno. Como se advirtió anteriormente, en ausencia del control apropiado de la polimerización, el copolímero resultante no será un copolímero al azar y en su

lugar comprenderá un bloque de polibutadieno, un segmento rematado que contiene tanto producto de adición de butadieno como de isopreno, y un bloque de poliisopreno. Para preparar un copolímero al azar, el monómero butadieno más reactivo puede añadirse gradualmente a la mezcla de reacción de polimerización que contiene el isopreno menos reactivo tal que la relación molar de los monómeros en la mezcla de polimerización se mantenga en el valor requerido. También es posible conseguir la aleatorización requerida añadiendo gradualmente una mezcla de los monómeros a copolimerizar a la mezcla de polimerización. Los copolímeros vivos al azar también pueden prepararse llevando a cabo la polimerización en presencia de un compuesto denominado agente de aleatorización. Los agentes de aleatorización son compuestos polares que no desactivan el catalizador y hacen aleatoria la manera en la cual los monómeros se incorporan a la cadena del polímero. Agentes de aleatorización adecuados son aminas terciarias, tales como trimetilamina, trietilamina, dimetilamina, tri-n-propilamina, tri-n-butilamina, dimetilnilina, piridina, quinolina, N-etil-piperidina, N-metilmorfolina; tioéteres, tales como sulfuro de dimetilo, sulfuro de dietilo, sulfuro de di-n-propilo, sulfuro de di-n-butilo, sulfuro de metilo y etilo; 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, difenil éter, anisol, 1,2-dimetiloxietano, o-dimetiloxi benceno, y éteres cíclicos, tales como tetrahidrofurano.

Incluso con la adición controlada de los monómeros y/o el uso de un agente de aleatorización, las porciones iniciales y terminales de las cadenas del polímero pueden tener más que una cantidad "aleatoria" de polímero derivado del monómero más y menos reactivo, respectivamente. Por lo tanto, para los fines de esta invención, la expresión "copolímero al azar" quiere decir una cadena de polímero, o un polímero de bloques, cuya preponderancia (mayor que 80%, preferiblemente mayor que 90%, tal como mayor que 95%) procede de la adición al azar de materiales comonómeros.

Los disolventes en los cuales se forman los polímeros vivos son disolventes líquidos inertes, tales como hidrocarburos, por ej., hidrocarburos alifáticos tales como pentano, hexano, heptano, octano, 2-etilhexano, nonano, decano, ciclohexano, metilciclohexano, o hidrocarburos aromáticos, por ej., benceno, tolueno, etilbenceno, los xilenos, dietilbencenos, propilbencenos. Se prefiere el ciclohexano. También pueden usarse mezclas de hidrocarburos, por ej., aceites lubricantes.

La temperatura a la cual se lleva a cabo la polimerización puede variar dentro de un amplio intervalo, tal como de aproximadamente -50°C a aproximadamente 150°C, preferiblemente de aproximadamente como nitrógeno, y opcionalmente puede llevarse a cabo bajo presión, por ej., una presión de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 bar.

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

Cuando se desea un polímero en estrella, los polímeros vivos formados vía el procedimiento precedente pueden hacerse reaccionar en una etapa de reacción adicional con un agente de condensación tipo polialqueno. Los agentes de condensación tipo polialqueno capaces de formar polímero 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 condensación tipo polialqueno son convencionalmente compuestos que al menos tienen dos grupos alqueno no conjugados. Tales grupos están usualmente unidos al mismo o diferente resto que atrae electrones, por ej., un núcleo aromático. Tales compuestos tienen la propiedad de que al menos dos grupos alqueno son capaces de reaccionar independientemente con diferentes polímeros vivos y, a este respecto, son diferentes de los monómeros polimerizables convencionales tipo dienos conjugados tales como butadieno, isopreno, etc. Pueden usarse agente de condensación tipo polialqueno puros o de grado técnico. Tales compuestos pueden ser alifáticos, aromáticos o heterocíclicos. Ejemplos de compuestos alifáticos incluyen el polivinil y polialil acetileno, diacetilenos, fosfatos así como dimetacrilatos, por ej., dimetacrilato de etileno. Ejemplos de compuestos heterocíclicos adecuados incluyen divinil piridina y divinil tiofeno.

Los agentes de condensación preferidos son los compuestos aromáticos de polialqueno y los más preferidos son los compuestos aromáticos de polivinilo. Ejemplos de tales compuestos incluyen los compuestos aromáticos, por ej., benceno, tolueno, xileno, antraceno, naftaleno y dureno, los cuales están sustituidos con al menos dos grupos alqueno, preferiblemente unidos directamente a los mismos. Ejemplos incluyen los polivinil bencenos, por ej., 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 $A-(CH=CH_2)_x$, donde A es un núcleo aromático opcionalmente sustituido y x es un número entero de al menos 2. El compuesto aromático más preferido es divinilbenceno, en particular meta-divinilbenceno. Puede usarse divinilbenceno puro o grado técnico (que contiene otros monómeros, por ej., estireno o etil estireno). Los agentes de condensación pueden usarse en mezcla con pequeñas cantidades de monómeros añadidos los cuales aumentan el tamaño del núcleo, por ej., estireno o alquil estireno. En tal caso, el núcleo puede describirse como un núcleo de poli(agente de condensación tipo dialqueno/compuesto monoalqueno aromático), por ej., poli(divinilbenceno/compuesto monoalqueno aromático).

El agente de condensación tipo polialqueno debe añadirse al polímero vivo después de que la polimerización de los monómeros haya sustancialmente finalizado, es decir, el agente debe añadirse sólo después de que sustancialmente todo el monómero se haya convertido en los polímeros vivos.

La cantidad de agente de condensación tipo polialqueno añadido puede variar dentro de un amplio intervalo, pero preferiblemente, se usan al menos 0,5 moles del agente de condensación por mol de polímero vivo insaturado. Se prefieren cantidades de aproximadamente 1 a aproximadamente 15 moles, preferiblemente de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 5 moles por mol de polímero vivo. La cantidad, la cual puede añadirse en dos o más etapas, es usualmente una cantidad suficiente para convertir al menos aproximadamente 80% en peso a 85% en peso del polímero vivo en polímero conformado en estrella.

La reacción de condensación puede llevarse a cabo en el mismo disolvente que en la reacción de polimerización viva. La reacción de condensación puede llevarse a cabo 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 puede llevarse a cabo en una atmósfera inerte, por ej., nitrógeno, y a presión desde aproximadamente 0,5 bar hasta aproximadamente 10 bar.

Los polímeros conformados en estrella así formados se caracterizan por un centro denso o núcleo de poli(agente de condensación tipo polialqueno) reticulado y varios brazos de polímeros insaturados sustancialmente lineales que se extienden hacia afuera del núcleo. El número de brazos puede variar considerablemente, pero está típicamente entre aproximadamente 4 y 25.

Los copolímeros conformados en estrella resultantes pueden entonces ser hidrogenados usando cualquier medio adecuado. Puede usarse un catalizador de hidrogenación, por ej., un compuesto de cobre o molibdeno. También pueden usarse 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, es decir, hierro, cobalto, y particularmente níquel. Ejemplos específicos de catalizadores de hidrogenación preferidos incluyen níquel Raney y níquel soportado sobre kieselguhr. Los catalizadores de hidrogenación particularmente adecuados son los obtenidos provocando que compuestos metal-hidrocarbilo reaccionen con compuestos orgánicos de uno cualquiera de los metales del Grupo VIII hierro, cobalto o níquel, conteniendo los últimos compuestos al menos un compuesto orgánico que está unido al átomo metálico vía un átomo de oxígeno como, por ejemplo, se describe en la Patente de U.K. n° 1.030.306. Se da preferencia a los catalizadores de hidrogenación obtenidos provocando que un trialkil-aluminio (por ej., trietil-aluminio (Al(Et₃)) o triisobutil-aluminio) reaccione con una sal de níquel de un ácido orgánico (por ej., 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 por 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 ej., acetilacetato 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 que la lista precedente sea por ningún medio exhaustiva.

La hidrogenación de los polímeros de la presente invención se lleva convenientemente a cabo en disolución, en un disolvente el cual es inerte durante la reacción de hidrogenación. Son adecuados los hidrocarburos saturados y mezclas de hidrocarburos saturados. Ventajosamente, el disolvente de hidrogenación es el mismo que el disolvente en el cual se lleva a cabo la polimerización. Convenientemente, se hidrogena al menos 50%, preferiblemente al menos 70%, más preferiblemente al menos 90%, lo más preferiblemente al menos 95% de la insaturación olefínica original.

El copolímero al azar hidrogenado puede a continuación recuperarse en forma sólida por cualquier medio convencional en el disolvente en el cual se ha hidrogenado, tal como evaporando el disolvente. Alternativamente, puede añadirse un aceite, por ej. un aceite lubricante, a la disolución, y el disolvente separarse por arrastre de la mezcla así formada para dar un concentrado. Los concentrados adecuados contienen de aproximadamente 3% en peso a aproximadamente 25% en peso, aproximadamente de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso del agente mejorador VI del copolímero al azar hidrogenado.

La expresión "peso molecular promedio en número", cuando se usa en esta memoria, se refiere al peso medio en número como se mide por Cromatografía de Exclusión Molecular (GPC) con un patrón de poliestireno, tras la hidrogenación. Es importante advertir que, cuando se determina el peso molecular promedio en número de un polímero en estrella usando este método, el peso molecular promedio en número calculado será menor que el peso molecular real debido a la estructura tridimensional del polímero en estrella.

La incorporación de unidades adicionales de etileno derivadas del butadieno aumenta la TE del agente mejorador polimérico VI resultante. La TE del agente mejorador VI que comprende el copolímero al azar hidrogenado de la invención es mejorada en comparación con los agentes mejoradores VI de poliisopreno hidrogenado. Por lo tanto, se necesita usar menos material.

Un copolímero al azar hidrogenado de poliisopreno/polibutadieno conformado en estrella de la invención tiene una relación en peso de polímero derivado de isopreno a polímero derivado de butadieno de aproximadamente 90:10 a aproximadamente 70:30, preferiblemente de aproximadamente 85:15 a aproximadamente 80:20. Tales copolímeros conformados en estrella pueden comprender de aproximadamente 4 a aproximadamente 25 brazos, preferiblemente de aproximadamente 15 a 20 brazos. Preferiblemente, cada brazo se deriva de un copolímero vivo al azar de

poliisopreno/polibutadieno. Cada brazo puede tener un peso molecular promedio en número de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 300.000, preferiblemente de aproximadamente 40.000 a aproximadamente 200.000, más preferiblemente de aproximadamente 60.000 a aproximadamente 140.000. Los agentes mejoradores VI que son copolímeros al azar hidrogenados de poliisopreno/polibutadieno conformados en estrella de la invención pueden tener un peso molecular promedio en número global de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 2.000.000, preferiblemente de aproximadamente 300.000 a aproximadamente 1.200.000, lo más preferiblemente de aproximadamente 450.000 a aproximadamente 800.000. Los agentes mejoradores VI que son copolímeros al azar hidrogenados de la invención tendrán un peso molecular promedio en número de aproximadamente 10.000 a 700.000, preferiblemente de aproximadamente 30.000 a 400.000, más preferiblemente de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 250.000.

Cuando el copolímero al azar es un bloque de un copolímero de bloques, el copolímero de bloques puede prepararse, y preferiblemente se prepara, por polimerización por etapas de los monómeros, por ej. polimerizando el copolímero al azar de poliisopreno/polibutadieno, seguido por la adición del otro monómero, específicamente un monómero tipo monoalquenil areno, para formar un polímero vivo que tiene la fórmula poliisopreno/polibutadieno-polialquenilo areno-M. Alternativamente, el orden puede invertirse, y el bloque de monoalquenil areno puede polimerizarse en primer lugar, seguido por la adición de la mezcla de monómeros isopreno/butadieno para formar un polímero vivo que tiene la fórmula polialquenilo areno-poliisopreno/polibutadieno-M. Los monómeros tipo monoalquenil areno adecuados incluyen compuestos monovinil aromáticos, tales como estireno, monovinilnaftaleno, así como sus derivados alquilados, tales como o-, m- y p-metilestireno, alfa-metil estireno y butilo terciario-estireno. El monoalquenil areno preferido es estireno.

En los agentes mejoradores VI en estrella que comprenden dibloques de estireno y un copolímero al azar hidrogenado de poliisopreno/polibutadieno de la invención, el bloque de estireno del copolímero lineal de dibloques puede comprender de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 60% en peso, preferiblemente de aproximadamente 20% en peso a aproximadamente 50% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 40% en peso del copolímero de dibloques.

El copolímero de bloques puede a continuación ser hidrogenado y recuperado de la misma manera descrita anteriormente. Alternativamente, el copolímero de bloques puede hidrogenarse selectivamente tal que las insaturaciones olefínicas son hidrogenadas como anteriormente, mientras que las insaturaciones aromáticas son hidrogenadas en una extensión menor. Preferiblemente, son hidrogenadas menos que 10%, más preferiblemente menos que 5% de las insaturaciones aromáticas.

Las técnicas de hidrogenación selectivas también son bien conocidas para los expertos en la técnica y se describen, por ejemplo, en la Patente de EE.UU. n° 3.595.942, Patente de EE.UU. Re n° 27.145, y Patente de EE.UU. n° 5.166.277.

Opcionalmente, a los agentes mejoradores VI de la invención pueden incorporárseles grupos funcionales que contengan nitrógeno que imparten capacidades dispersantes al agente mejorador VI. Una tendencia en la industria ha sido usar tales agentes mejoradores VI "multifuncionales" en lubricantes para reemplazar parte o todo el agente dispersante. Los grupos funcionales que contienen nitrógeno pueden añadirse al agente mejorador VI polimérico injertando un resto que contiene nitrógeno en la cadena principal polimérica del agente mejorador VI. Los procedimientos para el injerto de un resto que contiene nitrógeno en un polímero son conocidos en la técnica e incluyen, por ejemplo, poner en contacto el polímero y el resto que contiene nitrógeno en presencia de un iniciador de radicales libres, solo o en presencia de un disolvente. El iniciador de radicales libres puede ser generado por cizallamiento (como en una extrusora) o calentando un precursor del iniciador de radicales libres, tal como peróxido de hidrógeno.

La cantidad de monómero injertado que contiene nitrógeno dependerá, en alguna extensión, de la naturaleza del polímero sustrato y el valor de capacidad dispersante requerido del polímero injertado. Para impartir características de capacidad dispersante a copolímeros en estrella, la cantidad de monómero injertado que contiene nitrógeno está convenientemente entre aproximadamente 0,4 y aproximadamente 2,2% en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,8% en peso, lo más preferiblemente de aproximadamente 0,6 a aproximadamente 1,2% en peso, basada en el peso total de polímero injertado.

Se conocen métodos para injertar un monómero que contiene nitrógeno en cadenas principales de polímeros, y monómeros de injerto adecuados que contienen nitrógeno y se describen, por ejemplo, en la Patente de EE.UU. n° 5.141.996, el documento WO 98/13443, el documento WO 99/21902, la Patente de EE.UU. n° 4.146.489, la Patente de EE.UU. n° 4.292.414, y la Patente de EE.UU. n° 4.506.056. (Véanse también *J. Polymer Science*, Part A: Polymer Chemistry, Vol. 26, 1189-1198 (1988); *J. Polymer Science*, Polymer Letters, Vol. 20, 481-486 (1982) y *J. Polymer Science*, Polymer Letters, Vol. 21, 23-30 (1983), todos de Gaylord y Mehta, y *Degradation and Crosslinking of Ethylene-Propylene Copolymer Rubber on Reaction with Maleic Anhydride and/or Peroxides*; *J. Applied Polymer Science*, Vol. 33, 2549-2558 (1987) de Gaylord, Mehta y Mehta.

Las composiciones de esta invención se usan principalmente en la formulación de aceites lubricantes para cárteres de motores de coches de pasajeros y motores diésel de gran potencia, y comprenden una cantidad principal de un

aceite de viscosidad lubricante, un agente mejorador VI que se describió anteriormente, en una cantidad efectiva para modificar el índice de viscosidad del aceite lubricante, y opcionalmente otros aditivos que se necesiten para dotar a la composición de aceite lubricante de las propiedades requeridas. La composición de aceite lubricante puede contener el agente mejorador VI de la invención en una cantidad de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 2,5% en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,3% en peso a aproximadamente 1,5% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 0,4% en peso a aproximadamente 1,3% en peso, especificada como porcentaje en masa de ingrediente activo (IA) en la composición de aceite lubricante total. El agente mejorador del índice de viscosidad de la invención puede comprender el agente mejorador VI solo, o puede usarse en combinación con otros agentes mejoradores VI, por ejemplo, en combinación con un agente mejorador VI que comprenda poliisobutileno, copolímeros de etileno y propileno (OCP), polimetacrilatos, copolímeros de metacrilatos, copolímeros de un ácido dicarboxílico insaturado y un compuesto vinílico, interpolímeros de estireno y ésteres acrílicos, y copolímeros hidrogenados de estireno/isopreno, estireno/butadieno, y otros copolímeros hidrogenados de isopreno/butadieno, así como los homopolímeros parcialmente hidrogenados de butadieno e isopreno.

Los aceites de viscosidad lubricante útiles en el contexto de la presente invención pueden seleccionarse de aceites lubricantes naturales, aceites lubricantes sintéticos y mezclas de los mismos. La viscosidad del aceite lubricante puede variar desde la de aceites minerales ligeros destilados a la de aceites lubricantes pesados tales como aceites para motores de gasolina, aceites minerales lubricantes y aceites para motores diésel de gran potencia. En general, la viscosidad del aceite varía de aproximadamente 2 centistokes a aproximadamente 40 centistokes, especialmente de aproximadamente 4 centistokes a aproximadamente 20 centistokes, que se miden a 100°C.

Los aceites naturales incluyen aceites animales y aceites vegetales (por ej., aceite de ricino, aceite de manteca de cerdo); aceites líquidos de petróleo y aceites minerales hidrorrefinados, tratados con disolventes o con ácidos, de los tipos parafínicos, nafténicos y mixtos parafínicos-nafténicos. Los aceites de viscosidad lubricante derivados de carbón o esquistos también sirven como aceites base útiles.

Los aceites lubricantes sintéticos incluyen aceites hidrocarburos y aceites hidrocarburos halo sustituidos tales como olefinas polimerizadas e interpolimerizadas (por ej., polibutilenos, polipropilenos, copolímeros de propileno-isobutileno, polibutilenos clorados, poli(1-hexenos), poli(1-octenos), poli(1-decenos)); alquilbencenos (por ej., dodecibencenos, tetradecibencenos, dinonibencenos, di(2-etilhexil)bencenos); polifenilos (por ej., bifenilos, terfenilos, polifenoles alquilados); y difenil éteres alquilados y difenil sulfuros alquilados y sus derivados, análogos y homólogos.

Otra clase conocida de aceites lubricantes sintéticos la constituyen los polímeros e interpolímeros de óxido de alquileo y sus derivados en los que los grupos hidroxilo terminales han sido modificados por esterificación, eterificación, etc. Éstos son ejemplificados por polímeros tipo polioxilalquilenos preparados por polimerización de óxido de etileno u óxido de propileno, y los éteres de alquilo y arilo de polímeros tipo polioxilalquilenos (por ej., metil-poliisopropilenglicol 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 mixtos de ácidos grasos de C₃-C₈ y diésteres de oxoácidos de C₁₃ de tetraetilenglicol.

Otra clase adecuada de aceites lubricantes sintéticos comprende los ésteres de ácidos dicarboxílicos (por ej., ácido ftálico, ácido succínico, ácidos alquil-succínicos y alquenil-succínicos, ácido maleico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido adípico, ácido linoleico dímero, ácido malónico, ácidos alquil-malónicos, ácidos alquenil-malónicos) con una variedad de alcoholes (por ej., butil alcohol, hexil alcohol, dodecil alcohol, 2-etilhexil alcohol, etilenglicol, dietilenglicol monoéter, propilenglicol). Ejemplos específicos de tales ésteres incluyen adipato de dibutilo, sebacato de di(2-etilhexilo), fumarato de di-n-hexilo, sebacato de dioctilo, azelato de diisooctilo, azelato de diisodecilo, ftalato de dioctilo, ftalato de didecilo, sebacato de deicosilo, el diéster de 2-etilhexilo del dímero del ácido linoleico, y el éster complejo formado haciendo reaccionar un mol de ácido sebácico con dos moles de tetrametilenglicol y dos moles de ácido 2-etilhexanoico.

Ésteres útiles como aceites sintéticos incluyen los fabricados de ácidos monocarboxílicos de C₅ a C₁₂ y polioles y ésteres de polioles tales como neopentilglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol,

Los aceites basados en silicio tales como los aceites de polialquil, poliaryl, polialcoxi o poliariloxisilicona y los aceites derivados de silicatos comprenden otra clase útil de lubricantes sintéticos; tales aceites incluyen silicato de tetraetilo, silicato de tetraisopropilo, silicato de tetra-(2-etilhexilo), silicato de tetra-(4-metil-2-etilhexilo), silicato de tetra-(p-terc-butil-fenilo), 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 ej., fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, éster de dietilo del ácido decilfosfónico) y tetrahidrofuranos poliméricos.

Los dispersantes sin cenizas mantienen en suspensión insolubles en aceites procedentes de la oxidación del aceite durante el uso o la combustión. Son particularmente ventajosos para impedir la precipitación de lodo y la formación de barnices, particularmente en motores de gasolina.

Cuando el agente mejorador VI de la presente invención es reemplazado por uno de sus equivalentes funcionalizados con nitrógeno, la cantidad de dispersante sin cenizas en la formulación puede disminuirse en

aproximadamente 25 por ciento dependiendo de la cantidad de dispersante-agente mejorador del índice de viscosidad (DVII) usado en la composición de aceite.

5 Los detergentes que contienen metales o que forman cenizas funcionan tanto como detergentes para reducir o eliminar depósitos como agentes neutralizadores de ácidos o inhibidores de la herrumbre, reduciendo de este modo la corrosión y el desgaste y extendiendo la vida del motor. En general, los detergentes comprenden una cabeza polar con una cola larga hidrófoba, comprendiendo la cabeza polar una sal metálica de un compuesto orgánico ácido. Las sales pueden contener una cantidad sustancialmente estequiométrica del metal en cuyo caso usualmente se describen como sales normales o neutras, y típicamente tendrían un número básico total o TBN (que puede medirse mediante la norma ASTM D2896) de 0 a 80. Puede incorporarse una gran cantidad de una base metálica haciendo reaccionar un compuesto metálico en exceso (por ej., un óxido o un hidróxido) con un gas ácido (por ej., dióxido de carbono). El detergente resultante sobrebásificado comprende detergente neutralizado como la capa externa de una micela de una base metálica (por ej., un carbonato). Tales detergentes sobrebásificados pueden tener un TBN de 150 o mayor, y típicamente tendrán un TBN de 250 a 450 o más.

15 Las sales metálicas de dihidrocarbilo ditiofosfatos se usan frecuentemente como agentes antidesgaste y antioxidantes. El metal puede ser un metal alcalino o alcalino térreo, o aluminio, plomo, estaño, molibdeno, manganeso, níquel o cobre. Las sales de cinc son las más comúnmente usadas en aceites lubricantes y pueden prepararse según técnicas conocidas formando primero un ácido dihidrocarbilo ditiofosfórico (DDPA), usualmente por reacción de uno o más alcoholes o un fenol con P_2S_5 y a continuación neutralizando el DDPA formado con un compuesto de cinc. Por ejemplo, puede fabricarse un ácido ditiofosfórico haciendo reaccionar mezclas de alcoholes primarios y secundarios. Alternativamente, pueden prepararse múltiples ácidos ditiofosfóricos en los que los grupos hidrocarbilo de uno son completamente secundarios y los grupos hidrocarbilo de los otros son completamente primarios. Para fabricar la sal de cinc, podría usarse cualquier compuesto básico o neutro de cinc pero los ácidos, hidróxidos y carbonatos son en general los más empleados. Los aditivos comerciales frecuentemente contienen un exceso de cinc debido al uso de un exceso del compuesto básico de cinc en la reacción de neutralización.

25 Los inhibidores de la oxidación o antioxidantes reducen la tendencia de los aceites minerales a deteriorarse en servicio. El deterioro oxidativo puede evidenciarse por lodo en el lubricante, depósitos semejantes a barnices sobre las superficies metálicas y por aumento de la viscosidad. Tales inhibidores de la oxidación incluyen fenoles estéricamente impedidos, sales de metales alcalinos térreos de alquilfenoltioésteres que preferiblemente tienen cadenas laterales de alquilo de C_5 a C_{12} , nonilfenol sulfuro de calcio, fenatos solubles en aceites y fenatos sulfurados, hidrocarburos fosfosulfurados o sulfurados, ésteres de fósforo, tiocarbamatos metálicos, compuestos de cobre solubles en aceites que se describen en la Patente de EE.UU. nº 4.867.890, y compuestos que contienen molibdeno y aminas aromáticas.

35 Los agentes modificadores de la fricción conocidos incluyen compuestos de órgano-molibdeno solubles en aceites. Tales agentes modificadores de la fricción tipo órgano-molibdeno también proporcionan créditos antioxidantes y antidesgaste a una composición de aceite lubricante. Como un ejemplo de tales compuestos de órgano-molibdeno solubles en aceites pueden mencionarse los ditiocarbamatos, ditiofosfatos, ditiofosfinatos, xantatos, tioxantatos, sulfuros, y similares, y mezclas de los mismos. Son particularmente preferidos los ditiocarbamatos de molibdeno, los dialquilditiofosfatos, los alquil-xantatos y los alquiltioxantatos.

40 Otros agentes 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 ejemplo, el éster de butanodiol de un ácido graso insaturado dimerizado; compuestos de oxazolina; y monoaminas, diaminas y alquil éter aminas alcoxiladas alquil sustituidas, por ejemplo, amina de sebo etoxilada y sebo éter amina etoxilada.

45 Los agentes depresores del punto de vertido, de otro modo conocidos como mejoradores del flujo de aceites lubricantes (LOFI), disminuyen la temperatura mínima a la cual el fluido fluirá o puede verse. Tales aditivos son bien conocidos. Típicos de esos aditivos que mejoran la fluidez a baja temperatura del fluido son copolímeros de fumarato de dialquilo de C_8 a C_{18} /acetato de vinilo, y polimetacrilatos.

El control de espumas puede proporcionarse mediante un antiespumante del tipo polisiloxano, por ejemplo, un aceite de silicona o un polidimetilsiloxano.

50 Algunos de los aditivos anteriormente mencionados pueden proporcionar una multiplicidad de efectos; así por ejemplo, un único aditivo puede actuar como un dispersante-inhibidor de la oxidación. Este enfoque es bien conocido y no necesita elaborarse más en la presente memoria.

55 También puede ser necesario incluir un aditivo que mantenga la estabilidad de la viscosidad de la mezcla. Así, aunque los aditivos que contienen grupos polares consiguen una viscosidad convenientemente baja en el estado de premezcla, se ha observado que la viscosidad de algunas composiciones aumenta cuando se almacenan durante períodos prolongados. Los aditivos que son efectivos para controlar este aumento de viscosidad incluyen los hidrocarburos de cadena larga funcionalizados por reacción con ácidos o anhídridos mono y dicarboxílicos los cuales se usan en la preparación de los dispersantes sin cenizas como se describió anteriormente en la presente memoria.

ES 2 598 128 T3

Las cantidades representativas efectivas de tales aditivos adicionales, cuando se usan en lubricantes de cárteres, se listan a continuación:

ADITIVO	Masa, %, (general)	Masa, % (preferido)
Dispersante sin cenizas	0,1 - 20	1 -8
Detergentes metálicos	0,1 - 15	0,2 - 9
Inhibidor de la corrosión	0 - 5	0 - 1,5
Dihidrocarbilo ditiofosfato metálico	0,1 - 6	0,1 - 4
Antioxidante	0 - 5	0,01 - 2
Agente de depresión del punto de vertido	0,01 - 5	0,01 - 1,5
Agente antiespumante	0 - 5	0,001 - 0,15
Agentes antidesgaste suplementarios	0 - 1,0	0 - 0,5
Agente modificador de la fricción	0 - 5	0 - 1,5
Aceite base	Resto hasta 100%	Resto hasta 100%

5 Puede ser deseable, aunque no esencial, preparar uno o más concentrados de aditivos que comprendan aditivos (los concentrados de aditivos algunas veces se denominan paquetes de aditivos) mediante los cuales varios aditivos pueden añadirse simultáneamente al aceite para formar la composición de aceite lubricante. La composición lubricante final puede emplear de 5 a 25% en masa, preferiblemente 5 a 18% en masa, típicamente 10 a 15% en masa del concentrado, el resto siendo aceite de viscosidad lubricante.

10 Esta invención se entenderá más por referencia a los siguientes ejemplos. En los siguientes ejemplos, las propiedades de ciertos agentes mejoradores VI se describen usando ciertos términos de la técnica, los cuales se definen a continuación. En los ejemplos, todas las partes son partes en peso, a menos que se especifique lo contrario.

15 El "Índice de Estabilidad a la Cizalladura (SSI)" mide la capacidad de los polímeros usados como agentes mejoradores en lubricantes de cárteres para mantener el poder espesante. El SSI es indicativo de la resistencia de un polímero a la degradación en condiciones de servicio. Cuanto mayor sea el SSI, menos estable es el polímero, es decir, más susceptible es a la degradación. El SSI se define como el porcentaje de pérdida de viscosidad derivada del polímero y se calcula como sigue:

$$SSI = 100 \times (k_{v_{virgen}} - k_{v_{después}}) / (k_{v_{virgen}} - k_{v_{aceite}})$$

20 Donde $k_{v_{virgen}}$ es la viscosidad cinemática de la disolución que contiene el polímero antes de la degradación y $k_{v_{después}}$ es la viscosidad cinemática de la disolución que contiene el polímero después de la degradación. El SSI se determina convencionalmente usando la norma ASTM D6278-98 (conocida como el ensayo de Kurt-Orban (KO) o banco de pruebas DIN). El polímero bajo ensayo se disuelve en un aceite base adecuado (por ejemplo, 150 neutro extraído con disolvente) hasta una viscosidad relativa de 2 a 3 $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (centistokes) a 100°C y el fluido resultante se bombea a través del aparato de ensayo especificado en el protocolo de la norma ASTM D6278-98.

25 La "Eficiencia Espesante (TE)" es representativa de la capacidad de un polímero para espesar un aceite por unidad de masa y se define como:

$$TE = (2/\ln 2) \ln(k_{v_{aceite+polímero}}/k_{v_{aceite}})$$

30 En la que c es la concentración de polímero (gramos de polímero/100 gramos de disolución), $k_{v_{aceite+polímero}}$ es la viscosidad cinemática del polímero en el aceite de referencia, y $k_{v_{aceite}}$ es la viscosidad cinemática del aceite de referencia.

El "Simulador de Arranque en Frío (CCS)" es una medida de las características de lubricantes para cárteres y convencionalmente se determina usando una técnica descrita en la norma ASTM D5293-92.

35 El "Barrido Brookfield" se usa para medir la viscosidad aparente de aceites de motores a bajas temperaturas. Se produce una velocidad de cizalladura de aproximadamente $0,2 \text{ s}^{-1}$ a tensiones de cizalladura inferiores a 100 Pa. La viscosidad aparente se mide continuamente cuando la muestra se enfría a una velocidad de 1 °C/h en el intervalo de -5°C a -40°C, o hasta la temperatura a la cual la viscosidad excede de 40.000 mPa.s (cP). El procedimiento de

ensayo se define en la norma ASTM D5133-01. Las medidas resultantes del método de ensayo se dan como viscosidad en mPa.s o el equivalente cP, la tasa máxima de aumento de viscosidad (Índice de Gelación) y la temperatura a la cual se produce el Índice de Gelación.

5 El "Viscosímetro Minirrotatorio (MRV)-TP-1" mide el límite de fluencia y la viscosidad de aceites para motores después de enfriar a velocidades controladas durante un período de 45 horas hasta una temperatura final de ensayo entre -15°C y -40°C. El ciclo de temperatura se define en el artículo SAE nº 850443, K.O. Henderson et al. El límite de fluencia (YS) se mide primero a la temperatura de ensayo y la viscosidad aparente se mide a continuación a una tensión de cizalladura de 525 Pa a través de una velocidad de cizalladura de 0,4 a 15 s⁻¹. Las medidas del método de ensayo para la viscosidad aparente se dan en mPa.s, o el equivalente cP.

10 El "punto de vertido" mide la capacidad de una composición de aceite para fluir cuando se disminuye la temperatura. El resultado se da 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 una velocidad especificada y sus características de flujo se examinan a intervalos de 3°C. la temperatura más baja a la cual se observa movimiento de la probeta se da como el punto de vertido. Cada ensayo de MRV-TP-1, CCS y punto de vertido es indicativo de las propiedades viscosimétricas a baja temperatura de las composiciones de aceites.

15 La "cristalinidad" en polímeros de etileno-alfa-olefina puede medirse usando técnicas de rayos X conocidas en la técnica así como mediante el uso de un ensayo de calorimetría diferencial de barrido (DSC). La DSC puede usarse para medir la cristalinidad como sigue: se recuece una muestra de polímero a temperatura ambiente (por ej., 20-25°C) durante al menos 24 horas antes de la medida. Seguidamente, la muestra se enfría en primer lugar a -100°C desde la temperatura ambiente, y a continuación se calienta a 150°C a 10 °C/min. La cristalinidad se calcula como sigue:

$$\text{Cristalinidad (\%)} = (\sum \Delta H) \times X_{\text{metileno}} \times (14/4110) \times 100\%$$

25 En la que $\sum \Delta H$ (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 calculada, por ej., a partir de datos de RMN de protón, 14 (g/mol) es la masa molar de una unidad de metileno, y 4110 (J/mol) es el calor de fusión de un monocristal de polietileno en el equilibrio.

Ejemplo 1

Se prepararon tres polímeros radiales que tenían las composiciones que se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1

Polímero	Butadieno	Bloque de PS	Bloque de EP/EB
Comp. 1	0	0	71012
Comp. 2	0	3466	75819
Inv. 1	22,0	0	72700

30 *EP indica unidades de etileno/propileno derivadas de la polimerización de isopreno hidrogenado; EB indica unidades de etileno/buteno derivadas de la polimerización de butadieno hidrogenado. Los pesos moleculares anteriores se determinaron como pesos equivalente de poliestireno.

35 Para cada polímero referenciado en este ejemplo se mezclaron tres aceites en la misma mezcla base con tasas de tratamiento VM variables. Se registraron los valores resultantes de la viscosidad cinemática a 100°C (kv_{100}), y se calculó la cantidad de polímero sólido (tratado) necesitada para conseguir una kv_{100} diana. Cada muestra de aceite mezclado se sometió a degradación en un ensayo KO estándar de 30 ciclos. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Polímero	Aceite virgen kv_{100} ($mm^2 \cdot s^{-1}$ o cSt)	kv_{100} después ($mm^2 \cdot s^{-1}$ o cSt)	Polímero tratado para kv_{100} de $15 mm^2 \cdot s^{-1}$ (cSt) (% en masa de IA)
Comp. 1	15,00	14,52	0,68
Comp. 2	15,00	13,72	0,63
Inv. 1	15,00	14,58	0,61

Los datos de la Tabla 2 demuestra que el VII de la invención (Inv. 1) es más estable a la cizalladura que los materiales comparativos (Comp. 1 y Comp. 2). Además, se necesita menos de Inv. 1 para conseguir una kV_{100} diana de $15 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (cSt), lo cual establece la eficiencia espesante de los agentes mejoradores VI inventivos.

5 Usando los agentes mejoradores VI Comp. 1 e Inv. 1, se preparan formulaciones de aceites lubricantes que se aproximan a las formulaciones comerciales de PCMO (aceite de motores de coches de pasajeros) y HDD (diesel de gran potencia) usando una matriz de aceites base (Grupo I, Grupo II y Grupo III), grados (15W40, 5W30 y 10W40), tasas de tratamiento y agentes depresores del punto de vertido (PPDs). Las formulaciones resultantes se miden para determinar el aceite virgen, las propiedades viscosimétricas a baja temperatura (CCS, Barrido Brookfield, MRV-TP1, Punto de Vertido). Se encontró que el aceite virgen, las propiedades viscosimétricas a baja temperatura de las formulaciones preparadas usando Inv. 1 eran comparables a las preparadas con Comp. 1.

Ejemplo 2

15 Comparados con los agentes mejoradores VI tipo copolímeros olefinicos (OCP) con un alto contenido de etileno (mayor que 55% en peso derivado de etileno), los agentes mejoradores VI de la invención muestran más flexibilidad en la selección de PPD y del aceite base y proporcionan menores tasas de tratamiento. En la Tabla 3 se muestran los datos de la facilidad de bombeo a baja temperatura (MRV-TP1) de aceites vírgenes mezclados con un agente mejorador VI de la invención (Inv. 1) o un OCP de alto contenido de etileno (Comp. 2 que tiene un contenido de etileno de 64% en peso de un Mn de 97.000), en formulaciones de 15W40 HDD. Los aceites no se mezclan inicialmente con ningún PPD, y luego se suplementan con varios PPDs a diferentes tasas de tratamiento. Se ensayaron un total de siete PPDs con cinco tasas de tratamiento para cada tipo.

20 Tabla 3

VM	Tratamiento (%)	Inv. 1		Comp. 3	
		Y.S.	Vis. (cP)	Y.S.	Vis. (cP)
PPD 1	0,1	< 35	26194	> 350	18862,50
	0,3	< 35	24632	< 175	54895
	0,5	< 35	26015	< 35	21955
	0,8	< 35	27075	< 35	20921
	1	< 35	26935	< 35	21283
PPD 2	0,1	< 35	27240	< 35	21395
	0,3	< 35	29207	< 35	23860
	0,5	< 35	29251	< 35	22444
	0,8	< 35s	34069	< 35	23059
	1	< 35s	32415	< 35	23930
PPD 3	0,1	< 35	29629	< 35	20689
	0,3	< 35	29921	< 35	23499
	0,5	< 35	30154	< 35	21966
	0,8	< 35	29872	< 35	21750
	1	< 35s	30132	< 35	21093
PPD 4	0,1	< 35s	53768	< 35	24426
	0,3	< 35	32236	< 35	24440
	0,5	< 35	32060	< 35	28805
	0,8	< 35	38423	< 70	36753
	1	< 35s	42009	< 105	45182
PPD 5	0,1	< 35	26492	< 35s	22007

	0,3	< 35	28116	< 35	23127
	0,5	< 35	27121	< 35	22042
	0,8	< 35	26869	< 35	21616
	1	< 35	28800	< 35	21935
PPD 6	0,1	< 35	26950	< 35	22111
	0,3	< 35	28884	< 35	23837
	0,5	< 35	28630	< 35	21966
	0,8	< 35	29429	< 35	22693
	1	< 35	28522	< 35	22640
PPD 7	0,1	< 35	24529	< 140	214678
	0,3	< 35	24646	< 35	30043
	0,5	< 35	24468	< 35	20935
	0,8	< 35	26558	< 35	21343
	1	< 35	26745	< 35	21539

Nota: las celdas sombreadas indican fallos viscosimétricos. Los PPDs usados representan tecnologías convencionales que incluyen tanto polímeros basados en FVA como en PMA.

- 5 Se muestra que el agente mejorador VI de la invención es menos sensible a la selección del aceite base y del PPD que el OCP VII de alto contenido en etileno.

Ejemplo 3

10 Hay dos ensayos de motores aceptados por la industria para la determinación del comportamiento viscosimétrico a bajas temperaturas de aceites usados. En la evaluación de formulaciones PCMO, el comportamiento viscosimétrico a bajas temperaturas de aceites usados se determina usando un ensayo IIIF de secuencia de doble longitud certificado por API. Para la evaluación de formulaciones HDD se confía en el ensayo Mack T10A. Los aceites
 15 usados se generan en ensayos de motores y subsiguientemente se analiza su comportamiento viscosimétrico a bajas temperaturas. Para el ensayo IIIF de doble longitud, el paso requiere que el aceite usado, las propiedades viscosimétricas a bajas temperaturas, particularmente CCS y MRV-TP1, no puedan deteriorarse más de un grado W. Para pasar el ensayo Mack T-10A, la viscosidad MRV-TP1 del aceite usado no puede exceder de 25.000 mPas (cP) sin ningún fallo del límite de fluencia cuando se ensaya a -20°C independientemente del grado W del aceite virgen.

20 Se preparan dos formulaciones PCMO 5W30 que contienen 100% de aceites base del Grupo-II. Las dos formulaciones son idénticas, excepto por el agente mejorador VI. Una formulación se mezcla con OCP de alto contenido de etileno (Comp. 4, contenido de etileno de 58% en peso y Mn de 135.000), y la otra con un agente mejorador VI de la invención (Inv. 1). Las dos formulaciones se someten a un ensayo IIIF de secuencia de doble longitud, se miden las propiedades viscosimétricas de aceites usados, y la viscosidad cinemática de los aceites usados a 40°C (kv₄₀) y los resultados MRV-TP-1 se dan en la Tabla 4.

Tabla 4

VM	Inv. 1		Comp. 4		
	Horas de ensayo	Aumento de kv ₄₀ (%)	Vis. MRV-TP1 (mPas/cP)	Aumento de kv ₄₀ (%)	Vis. MRV-TP1 (mPas/cP)
	0	-	10900	-	6410
	10	-3,9	12000	2,0	7850
	20	-6,3	12900	8,6	10200
	30	-6,2	14700	16,6	12200

ES 2 598 128 T3

40	-4,5	15200	21,9	13600
50	-1,7	15000	26,6	16100
60	0,9	15600	29,5	17000
70	5,1	16300	35,5	18200
80	8,5	17600	40,4	22300
90	11,6	19000	45,3	23300
100	14,8	19600	51,0	25900
110	20,0	20800	58,0	30200
120	31,4	24200	64,4	35200
130	54,5	32000	72,7	49200
140	92,8	45500	83,9	65300
150	153,6	70900	92,7	86500
160	243,9	112500	105,9	10200

5 Como se muestra mediante los datos de la Tabla 4, con el aceite lubricante que contiene Inv. 1 como el VII, la viscosidad MRV-TP1 aumenta linealmente con kv_{40} y MRV-TP1 excede el límite máximo (60.000 mPas (cP)) en un punto al cual kv_{40} ha subido hasta aproximadamente 120%. Para el aceite mezclado con el VII (Comp. 4) de alto contenido de etileno, la viscosidad MRV-TP1 se deteriora mucho más rápido que kv_{40} , y aumenta por encima de 60.000 mPas (cP) en un punto que corresponde a un aumento de kv_{40} de sólo aproximadamente 85%. Por lo tanto, puede mostrarse que las propiedades viscosimétricas del aceite usado a bajas temperaturas para los agentes mejoradores VI de la invención son superiores a las de los OCPs de alto contenido de etileno.

Ejemplo 4

10 Para las formulaciones HDD pasar el ensayo Mack T-10A es el único requisito viscosimétrico a bajas temperaturas para aceites usados. Se ha establecido que añadir el PPD después del ensayo es equivalente a ensayar el aceite con PPD. Todos los aceites de ensayo se mezclaron en la formulación HDD 15W40 con el mismo paquete DI (dispersante-inhibidor) y aceites base. En la Tabla 5 se muestran los perfiles de respuesta PPD tanto para aceites vírgenes como aceites después del ensayo que se mezclan con el Comp. 2 exento de butadieno y el material inventivo Inv. 1. Se muestra que la facilidad de bombeo a bajas temperaturas de los aceites que contienen Inv. 1 es

15 equivalente a los aceites que contienen Comp. 2.

Tabla 5

VM	Comp. 2					Inv. 1			
	Tratamiento	Aceite vírgen		Aceite usado		Aceite vírgen		Aceite usado	
		Y.S.	Vis. (mPas/cP)	Y.S.	Vis. (mPas/cP)	Y.S.	Vis. (mPas/cP)	Y.S.	Vis. (mPas/cP)
PPD 1	0,1	< 35	26194	< 35	16436	< 35	26354	< 35	13549
	0,3	< 35	24632	< 35	16894	< 35	25971	< 35	14561
	0,5	< 35	26015	< 35	16130	< 35	26917	< 35	14578
	0,8	< 35	27075	< 35	16004	< 35	26983	< 35	14569
	1	< 35	26935	< 35	15927	< 35	27454	< 35	14726
PPD 2	0,1	< 35	27240	< 35	15136	< 35	28334	< 35	13678
	0,3	< 35	29207	< 35	16362	< 35	28239	< 35	14774

ES 2 598 128 T3

	0,5	< 35	29251	< 35	16201	< 35	27834	< 35	15582
	0,8	< 35s	34069	< 35	15767	< 35	29185	< 35	16071
	1	< 35s	32415	< 35	17040	< 35	30161	< 35	16694
PPD 3	0,1	< 35	29629	< 35	14000	< 35	27945	< 35	14081
	0,3	< 35	29921	< 35	15867	< 35	27172	< 35	15058
	0,5	< 35	30154	< 35	16108	< 35	27312	< 35	15058
	0,8	< 35	29872	< 35	15813	< 35	27725	< 35	15298
	1	< 35s	30132	< 35	15509	< 35	27679	< 35	15201
PPD 4	0,1	< 35s	53768	< 35	15538	< 35	52715	< 35	14961
	0,3	< 35	32236	< 35	16614	< 35	31497	< 35	15868
	0,5	< 35	32060	< 35s	18013	< 35	32110	< 70	18392
	0,8	< 35	38423	< 70	19644	< 35	38124	< 105	21080
	1	< 35s	42009	< 70	23481	< 35	41886	< 105	24292
PPD 5	0,1	< 35	26492	< 35	14820	< 35	27272	< 35	13566
	0,3	< 35	28116	< 35	15256	< 35	26557	< 35	14616
	0,5	< 35	27121	< 35	15266	< 35	25646	< 35	14742
	0,8	< 35	26869	< 35	15641	< 35	27554	< 35	15329
	1	< 35	28800	< 35	15793	< 35	27241	< 35	15166
PPD 6	0,1	< 35	26950	< 35	17846	< 35	27874	< 35	14188
	0,3	< 35	28884	< 35	17872	< 35	26589	< 35	14925
	0,5	< 35	28630	< 35	18512	< 35	25960	< 35	15013
	0,8	< 35	29429	< 35	19186	< 35	28625	< 35	16451
	1	< 35	28522	< 35	20241	< 35	29795	< 35	17132
PPD 7	0,1	< 35	25529	< 35	14592	< 35	27761	< 35	13410
	0,3	< 35	24646	< 35	14841	< 35	25341	< 35	14406
	0,5	< 35	24468	< 35	15357	< 35	25004	< 35	14723
	0,8	< 35	26558	< 35	15757	< 35	25181	< 35	14702
	1	< 35	26745	< 35	16175	< 35	24379	< 35	14381

Nota: Las celdas sombreadas indican fallos viscosimétricos

5

En la siguiente Tabla 6 se muestran los perfiles de respuesta PPD tanto para aceites vírgenes como aceites después del ensayo que se mezclan con Inv. 1 y un polímero OCP de alto contenido de etileno (Comp. 3) estable a la cizalladura. La aptitud del PPD basada en la facilidad de bombeo del aceite usado a baja temperatura no cambia para el aceite que contiene Inv. 1. Por otra parte, el aceite mezclado con Comp. 4 tiene fallos catastróficos en la facilidad de bombeo debido a la presencia de límite de fluencia, y las soluciones apropiadas de PPD al problema son limitadas.

Tabla 6

VM	Inv. 1					Comp. 4			
	Tratamiento	Aceite vírgen		Aceite usado		Aceite vírgen		Aceite usado	
		Y.S.	Vis. (mPas/cP)	Y.S.	Vis. (mPas/cP)	Y.S.	Vis. (mPas/cP)	Y.S.	Vis. (mPas/cP)
PPD 1	0,1	< 35	26194	< 35	16436	< 35	20599	< 105	24503
	0,3	< 35	24632	< 35	16894	< 35	20031	< 175	73387
	0,5	< 35	26015	< 35	16130	< 35	20118	< 175	39079
	0,8	< 35	27075	< 35	16004	< 35	19354	< 140	30774
	1	< 35	26935	< 35	15927	< 35	19381	< 105	31038
PPD 2	0,1	< 35	27240	< 35	15136	< 35	20399	< 70	11343
	0,3	< 35	29207	< 35	16362	< 35	22488	< 35	14574
	0,5	< 35	29251	< 35	16201	< 35	23268	< 35	16824
	0,8	< 35	34069	< 35	15767	< 35	23235	< 70	16530
	1	< 35	32415	< 35	17040	< 35	22592	< 105	16435
PPD 3	0,1	< 35	29629	< 35	14000	< 35	21164	< 70	14077
	0,3	< 35	29921	< 35	15867	< 35	21341	< 70	15453
	0,5	< 35	30154	< 35	16108	< 35	22170	< 70	14492
	0,8	< 35	29872	< 35	15813	< 35	21990	< 35	18316
	1	< 35	30132	< 35	15509	< 35	20401	< 70	16156
PPD 4	0,1	< 35	53768	< 35	15538	< 35	38313	< 70	14828
	0,3	< 35	32236	< 35	16614	< 35	23529	< 70	18593
	0,5	< 35	32060	< 35	18013	< 35	25318	< 70	16449
	0,8	< 35	38423	< 70	19644	< 35	30119	< 105	19718
	1	< 35	42009	< 70	23481	< 35	33421	< 105	20896
PPD 5	0,1	< 35	26492	< 35	14820	< 35	21290	< 70	15007
	0,3	< 35	28116	< 35	15256	< 35	22036	< 70	15756
	0,5	< 35	27121	< 35	15266	< 35	21890	< 70	14845
	0,8	< 35	26869	< 35	15641	< 35	20998	< 70	15500
	1	< 35	28800	< 35	15793	< 35	20549	< 70	15954
PPD 6	0,1	< 35	26950	< 35	17846	< 35	18283	< 70	15361
	0,3	< 35	28884	< 35	17872	< 35	21460	< 70	16950
	0,5	< 35	28630	< 35	18512	< 35	21854	< 70	17106
	0,8	< 35	29429	< 35	19186	< 35	22993	< 105	20182
	1	< 35	28522	< 35	20241	< 35	23940	< 105	19708
PPD 7	0,1	< 35	24529	< 35	14592	< 35	21224	< 105	191209

ES 2 598 128 T3

	0,3	< 35	24646	< 35	14841	< 35	20462	< 105	22937
	0,5	< 35	24468	< 35	15357	< 35	19814	< 70	15203
	0,8	< 35	26558	< 35	15757	< 35	18393	< 70	15507
	1	< 35	26745	< 35	16175	< 35	19755	< 70	15684

Nota: Las celdas sombreadas indican fallos viscosimétricos

5 Los datos proporcionados demuestran que los agentes mejoradores VI de la invención proporcionan la eficiencia espesante de los agentes mejoradores OCP VI de alto contenido de etileno sin los débitos CCS, y las propiedades a temperaturas frías de los agentes mejoradores VI tipo polímero de bloques de isopreno e isopreno/estireno con mejor eficiencia espesante.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Un polímero adecuado para usar como un agente mejorador del índice de viscosidad para composiciones de aceites lubricantes, polímero que comprende al menos un copolímero al azar conformado en estrella al menos parcialmente hidrogenado de isopreno y butadieno, donde al menos 70% en peso del butadieno se incorpora al polímero como unidades 1,4 y la relación en peso de producto de adición de isopreno a producto de adición de butadieno en dicho copolímero está en el intervalo de 90:10 a 70:30.
- 2.** El polímero según la reivindicación 1, donde dicha relación en peso es de 85:15 a 75:25.
- 3.** El polímero según la reivindicación 1 ó 2, donde dicho polímero en estrella tiene de 4 a 25 brazos.
- 10 **4.** El polímero según la reivindicación 3, donde cada brazo tiene un peso molecular promedio en número de 10.000 a 300.000.
- 5.** El polímero según la reivindicación 4, donde cada brazo tiene un peso molecular promedio en número de 60.000 a 140.000.
- 6.** El polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, donde dicho polímero en estrella tiene de 15 a 20 brazos.
- 15 **7.** El polímero según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que tiene un peso molecular promedio en número de 450.000 a 800.000.
- 8.** El polímero según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde al menos 90% en peso del butadieno se incorpora al polímero como unidades 1,4.
- 20 **9.** El polímero según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde al menos 90% en peso del isopreno se incorpora al polímero como unidades 1,4.
- 10.** El polímero según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el polímero se obtiene a partir de un producto de polimerización aniónica viva.
- 11.** El polímero según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicho polímero tiene una distribución de pesos moleculares de menos que 1,2.
- 25 **12.** El polímero según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicho al menos un copolímero al azar conformado en estrella comprende un copolímero de dibloques que al menos tiene un primer bloque de polímero derivado de monoalquénil areno, y al menos un segundo bloque de polímero que comprende dicho copolímero al azar al menos parcialmente hidrogenado de isopreno y butadieno según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
- 30 **13.** El polímero según la reivindicación 12, donde el copolímero de dibloques tiene un peso molecular promedio en número de 10.000 a 700.000, y donde dicho primer bloque comprende de 5% en peso a 60% en peso de dicho copolímero de dibloques.
- 14.** Una composición de aceite lubricante, que comprende una cantidad principal de aceite de viscosidad lubricante, y un polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 en una cantidad efectiva para modificar el índice de viscosidad de la composición de aceite lubricante.
- 35 **15.** Un método para modificar el índice de viscosidad de una composición de aceite lubricante que comprende una cantidad principal de aceite de viscosidad lubricante, método que comprende añadir a dicho aceite de viscosidad lubricante una cantidad efectiva de un polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
- 40 **16.** Uso de un polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para modificar el índice de viscosidad de una composición de aceite lubricante.