

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 801 327**

51 Int. Cl.:

**C10M 145/14** (2006.01)

**C08F 290/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2018** E **18210921 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2020** EP **3498808**

54 Título: **Mejorador del índice de viscosidad con resistencia al cizallamiento y solubilidad después del cizallamiento mejoradas**

30 Prioridad:

**13.12.2017 EP 17206916**

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

**11.01.2021**

73 Titular/es:

**EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)  
Rellinghauser Straße 1-11  
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**KLEIN, REBECCA;  
BECKER, HOLGER;  
JANSSEN, DIETER y  
SEIBEL, SEBASTIAN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 801 327 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**

Mejorador del índice de viscosidad con resistencia al cizallamiento y solubilidad después del cizallamiento mejoradas

## 5 Campo de la invención

La invención se refiere a un polímero de poli((met)acrilato de alquilo) que comprende una combinación de monómeros basados en polibutadieno que tienen un peso molecular promedio diferente, a composiciones lubricantes que comprenden el polímero, a un procedimiento para fabricar el polímero y al uso del polímero como aditivo para composiciones lubricantes para mejorar la resistencia al cizallamiento.

Descripción de la técnica anterior

Las regulaciones de emisiones de CO<sub>2</sub> cada vez más estrictas impulsan a la industria automotriz a producir sistemas que proporcionan una mejor economía de combustible. A pesar de los cambios en los componentes del equipo físico que son posibles, un mecanismo para reducir el consumo de combustible es reducir la viscosidad del lubricante aplicado en la transmisión o el motor. Sin embargo, la reducción continua de la viscosidad del lubricante también tiene algunos límites, dado que la viscosidad debe ser aún lo suficientemente elevada como para proporcionar una protección constante de las partes metálicas. Por lo tanto, la viscosidad debe ajustarse a la viscosidad óptima y deberá ser lo más constante posible a lo largo de todo el intervalo de temperatura.

Los mejoradores del índice de viscosidad (VII) se utilizan para mejorar la dependencia de la temperatura del lubricante que generalmente se mide mediante el índice de viscosidad (VI), el cual se calcula a partir de la viscosidad cinemática a 40 °C (KV<sub>40</sub>) y la viscosidad cinemática a 100 °C (KV<sub>100</sub>). Cuanto mayor sea el VI, menor será la dependencia de la temperatura de la viscosidad del lubricante, es decir, la viscosidad cambia menos con la temperatura.

Además, la resistencia al cizallamiento del lubricante es muy importante: por una parte, la vida útil de los lubricantes es cada vez más larga, requiriéndose lubricantes más resistentes y, por otra parte, la viscosidad del lubricante nuevo es ya muy baja y una reducción adicional de la viscosidad debida a pérdidas por cizallamiento puede provocar averías en las partes metálicas. Además, la degradación de determinados componentes de la composición lubricante debida a pérdidas por cizallamiento puede conducir a la formación de fragmentos insolubles, que, por ejemplo, pueden bloquear filtros u otros componentes del equipo físico y pueden provocar averías en la transmisión. Por lo tanto, es esencial proporcionar mejoradores del índice de viscosidad que no tiendan a acumular fragmentos insolubles después del cizallamiento.

Se sabe que los poli((met)acrilatos de alquilo) actúan como buenos mejoradores del índice de viscosidad en lubricantes.

Las solicitudes de patente WO 2009/007147 y WO 2010/142789 divulgan el uso de polímeros que comprenden macromonómeros derivados de polibutadieno como mejoradores del índice de viscosidad, en los que los macromonómeros tienen un peso molecular de 500 a 50.000. Sin embargo, no se proporciona ninguna indicación de que estos polímeros tengan una estabilidad superior al cizallamiento y a la formación de fragmentos.

La solicitud de patente WO 2007/003238 divulga el uso de polímeros que comprenden macromonómeros derivados de polibutadieno como mejoradores del índice de viscosidad, en los que los macromonómeros tienen un peso molecular de 500 a 50.000 g/mol. No se proporciona ninguna indicación de que estos VII sean beneficiosos en términos de estabilidad al cizallamiento.

La solicitud de patente EP 3 093 334 A1 divulga polímeros que comprenden macromonómeros derivados de polibutadieno como mejoradores del índice de viscosidad, en los que los macromonómeros tienen un peso molecular de 1000 a 25.000 g/mol. Los ejemplos de trabajo de esta solicitud utilizan un macromonómero con pesos moleculares de 1.100, 3.000 o 5.000 g/mol. Sin embargo, cuando se observan los resultados de las mediciones de estabilidad al cizallamiento, no se puede encontrar ninguna mejora al desplazarse hacia pesos moleculares más reducidos (ejemplos de trabajo 1, 4 y 7). Además, la solicitud no enseña cómo mejorar la estabilidad a la formación de fragmentos.

Sumario de la invención

El objetivo de la invención es proporcionar mejoradores del índice de viscosidad para su uso en composiciones lubricantes que muestren una estabilidad al cizallamiento y una solubilidad después del cizallamiento mejoradas en comparación con los mejoradores del índice de viscosidad conocidos de la técnica anterior. En particular, la invención tiene como objetivo proporcionar mejoradores del índice de viscosidad que proporcionen una combinación de índice de viscosidad elevado y una estabilidad al cizallamiento y una solubilidad después del cizallamiento elevadas.

Se ha descubierto que incluir una combinación especial de dos monómeros basados en polibutadienos hidrogenados con diferentes pesos moleculares promedio en polímeros de poli((met)acrilato de alquilo) conduce a una excelente estabilidad al cizallamiento y a un elevado índice de viscosidad (VI) de los polímeros. Los polímeros de la invención

también muestran buena estabilidad a la formación de fragmentos, es decir, una buena solubilidad después del cizallamiento. La combinación de unas excelentes estabilidad al cizallamiento y estabilidad a la formación de fragmentos y un alto VI no se puede obtener cuando se utiliza un solo monómero basado en polibutadieno hidrogenado. La combinación de los dos monómeros es esencial para lograr estos efectos.

5 Descripción detallada de la invención

*Polímeros de la invención*

10 En un primer aspecto, la invención se refiere a un polímero de poli((met)acrilato de alquilo) que puede obtenerse mediante polimerización de una composición monomérica que comprende:

15 (a) del 5 al 35% en peso de uno o más ésteres de ácido (met)acrílico y un primer polibutadieno hidrogenado hidroxilado que tiene un peso molecular promedio en número de 500 a menos de 3.000 g/mol, con respecto al peso total de la composición monomérica;

20 (b) del 1 al 15% en peso de uno o más ésteres de ácido (met)acrílico y un segundo polibutadieno hidrogenado hidroxilado que tiene un peso molecular promedio en número de 3.000 a 10.000 g/mol, con respecto al peso total de la composición monomérica;

25 (c) al menos el 4% en peso de uno o más (met)acrilatos de alquilo C<sub>1-30</sub>, con respecto al peso total de la composición monomérica,

en el que el peso total de monómeros (a) y (b) es al menos el 25% en peso, con respecto al peso total de la composición monomérica, y

en el que el peso total de monómeros (a), (b) y (c) es al menos el 35% en peso, con respecto al peso total de la composición monomérica.

30 A menos que se indique lo contrario, las cantidades en peso de los monómeros se proporcionan con respecto a la cantidad total de monómeros utilizados, es decir, el peso total de la composición monomérica.

Preferentemente, las cantidades de (a) a (c) suman el 100% en peso.

35 Un polímero en el contexto de la presente invención comprende un primer polímero, que también se denomina esqueleto o cadena principal, y una pluralidad de polímeros adicionales que se denominan cadenas laterales y están unidos covalentemente al esqueleto. En el caso presente, el esqueleto del polímero está formada por los grupos insaturados entrelazados de los ésteres de ácido (met)acrílico mencionados. Los grupos alquilo y las cadenas de polibutadieno hidrogenado de los ésteres (met)acrílicos forman las cadenas laterales del polímero. El producto de  
40 reacción de uno o más ésteres de ácido (met)acrílico y un polibutadieno hidrogenado hidroxilado (componente (a) o componente (b)) también se denomina en la presente invención macromonómero.

45 El término "ácido (met)acrílico" se refiere a ácido acrílico, ácido metacrílico y mezclas de ácido acrílico y ácido metacrílico, prefiriéndose el ácido metacrílico. El término "(met)acrilato" se refiere a ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico o mezclas de ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico, prefiriéndose los ésteres de ácido metacrílico.

50 Los polímeros según la invención pueden tener preferentemente un peso molecular promedio en peso (M<sub>w</sub>) de 10.000 a 1.000.000 g/mol. Pueden utilizarse polímeros de diferente peso molecular promedio en peso para diferentes aplicaciones, por ejemplo, como aditivos para aceites de motor, fluidos de transmisión y aceites de tracción. El peso molecular promedio en peso de los polímeros se puede seleccionar preferentemente en función de la aplicación prevista según la tabla siguiente:

| Aplicación            | preferentemente M <sub>w</sub> (g/mol) | de forma más preferida M <sub>w</sub> (g/mol) | de la forma más preferida M <sub>w</sub> (g/mol) |
|-----------------------|--|---|--|
| Aceite de motor       | 150.000 a 1.000.000                    | 230.000 a 1.000.000                           | 300.000 a 800.000                                |
| Fluido de transmisión | 15.000 a 350.000                       | 30.000 a 350.000                              | 40.000 a 200.000                                 |
| Aceite de tracción    | 10.000 a 600.000                       | 12.000 a 230.000                              | 15.000 a 150.000                                 |

55 Preferentemente el peso molecular promedio en peso (M<sub>w</sub>) de los polímeros según la invención se encuentra en el intervalo de 15.000 a 350.000 g/mol, de forma más preferida de 30.000 a 350.000 g/mol, de forma incluso más preferida de 40.000 a 200.000 g/mol, de la forma más preferida de 60.000 a 150.000 g/mol. Los polímeros que tienen este peso molecular promedio en peso son especialmente adecuados para su uso en fluidos de transmisión, tales

como fluidos de transmisión automática, fluidos de transmisión manual y fluidos de transmisión variable continua por correa.

5 Preferentemente el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de los polímeros según la invención se encuentra en el intervalo de 5.000 a 50.000 g/mol, de forma más preferida de 15.000 a 40.000 g/mol, de la forma más preferida de 20.000 a 35.000 g/mol.

10 Preferentemente el índice de polidispersidad (PDI) de los polímeros según la invención se encuentra en el intervalo de 1,5 a 4,5, de forma más preferida de 2 a 4, de la forma más preferida de 2,7 a 3,6. El índice de polidispersidad se define como la relación entre el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número ( $M_w/M_n$ ).

15 Los pesos moleculares promedio en peso y promedio en número se determinan mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) utilizando patrones de polimetilmetacrilato disponibles comercialmente. La determinación se efectúa según la norma DIN 55672-1 por cromatografía de permeación en gel con THF como eluyente (caudal: 1 ml/min; volumen inyectado: 100  $\mu$ l).

20 El polímero según la invención puede caracterizarse sobre la base de su grado molar de ramificación ("f-ramif"). El grado molar de ramificación se refiere al porcentaje en % molar de macromonómeros (componentes (a) y (b)) utilizados, con respecto a la cantidad molar total de todos los monómeros en la composición monomérica. La cantidad molar de los macromonómeros utilizados se calcula sobre la base del peso molecular promedio en número  $M_n$  de los macromonómeros. El cálculo del grado molar de ramificación se describe en detalle en el documento WO 2007/003238 A1, especialmente en las páginas 13 y 14, a las que se hace referencia explícitamente en el presente documento.

25 Preferentemente, los polímeros tienen un grado molar de ramificación  $f_{ramif}$  del 0,1 al 5% molar, de forma más preferida de 1 a 4,5% molar y de la forma más preferida de 1,5 a 2,5% molar.

#### *Polibutadienos hidrogenados hidroxilados*

30 Los polibutadienos hidrogenados hidroxilados para su uso según la invención tienen un peso molecular promedio en número  $M_n$  de 500 a menos de 3.000 g/mol y de 3.000 a 10.000 g/mol, respectivamente. Debido a su alto peso molecular, los polibutadienos hidrogenados hidroxilados también pueden denominarse macroalcoholes en el contexto de la presente invención. Los ésteres correspondientes de ácido (met)acrílico también pueden denominarse macromonómeros en el contexto de la presente invención.

35 Combinando dos macromonómeros de diferente peso molecular promedio en número en los polímeros según la invención, se puede obtener una solubilidad después del cizallamiento drásticamente mejorada manteniendo a la vez una excelente resistencia al cizallamiento de los polímeros.

40 El peso molecular promedio en número  $M_n$  se determina mediante CPG utilizando patrones de polibutadieno disponibles comercialmente. La determinación se realiza según la norma DIN 55672-1 por cromatografía de permeación de gel con THF como eluyente (caudal: 1 ml/min; volumen inyectado: 100  $\mu$ l).

45 Preferentemente la composición monomérica comprende al menos tanto o más del macromonómero de peso molecular más bajo (a) que del macromonómero de peso molecular más alto (b). Por lo tanto, la relación en peso del componente (a) con respecto al componente (b) en la composición monomérica es preferentemente de 1 o superior, de forma más preferida de 1,5 a 15, de forma incluso más preferida de 3 a 6 y de la forma más preferida de 3,5 a 6.

50 Preferentemente la composición monomérica comprende como componente (a) del 15 al 35% en peso, de forma más preferida del 20 al 30% en peso, de uno o más ésteres de ácido (met)acrílico y el primer polibutadieno hidrogenado hidroxilado, con respecto al peso total de la composición monomérica.

55 Preferentemente la composición monomérica comprende como componente (b) del 3 al 15% en peso, de forma más preferida del 4 al 10% en peso, de uno o más ésteres de ácido (met)acrílico y el segundo polibutadieno hidrogenado hidroxilado, con respecto al peso total de la composición monomérica.

Preferentemente el primer polibutadieno hidrogenado hidroxilado tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 2.750 g/mol, de forma más preferida de 1.500 a 2.500 g/mol, de la forma más preferida de 1.750 a 2.250 g/mol.

60 Preferentemente el segundo polibutadieno hidrogenado hidroxilado tiene un peso molecular promedio en número de 3.500 a 7.000 g/mol, de forma más preferida de 4.000 a 6.000 g/mol, de la forma más preferida de 4.500 a 5.000 g/mol.

65 Preferentemente, el primer y/o segundo polibutadienos hidrogenados hidroxilados tienen un nivel de hidrogenación de al menos el 99%. Una medida alternativa del nivel de hidrogenación que puede determinarse en el polímero de la invención es el índice de yodo. El índice de yodo se refiere al número de gramos de yodo que se pueden añadir a 100 g de polímero. Preferentemente, el polímero de la invención tiene un índice de yodo no superior a 5 g de yodo por 100

g de polímero. El índice de yodo se determina mediante el procedimiento de Wijs según la norma DIN 53241-1: 1995-05.

Se pueden obtener polibutadienos hidrogenados hidroxilados preferidos según el documento GB 2270317.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término "polibutadieno hidrogenado hidroxilado" se refiere a un polibutadieno hidrogenado que comprende uno o más grupos hidroxilo. El polibutadieno hidrogenado hidroxilado puede comprender además unidades estructurales adicionales, tales como grupos poliéter derivados de la adición de óxidos de alquileo a un polibutadieno o un grupo de anhídrido maleico derivado de la adición de anhídrido maleico a un polibutadieno. Estas unidades estructurales adicionales se pueden introducir en el polibutadieno cuando el polibutadieno se funcionaliza con grupos hidroxilo.

Se da preferencia a los polibutadienos hidrogenados monohidroxilados. De forma más preferida, el polibutadieno hidrogenado hidroxilado es un polibutadieno hidrogenado terminado en hidroxietilo o hidroxipropilo. Se da preferencia particular a los polibutadienos terminados en hidroxipropilo.

Estos polibutadienos hidrogenados monohidroxilados pueden prepararse convirtiendo en primer lugar los monómeros de butadieno mediante polimerización aniónica en polibutadieno. Subsiguientemente, mediante reacción de los monómeros de polibutadieno con un óxido de alquileo, tal como óxido de etileno u óxido de propileno, se puede preparar un polibutadieno funcionalizado con hidroxilo. El polibutadieno también se puede hacer reaccionar con más de una unidad de óxido de alquileo, dando como resultado un copolímero de bloques de poliéter-polibutadieno que tiene un grupo hidroxilo terminal. El polibutadieno hidroxilado se puede hidrogenar en presencia de un catalizador de metal de transición adecuado.

Estos polibutadienos hidrogenados monohidroxilados también se pueden seleccionar a partir de productos obtenidos por hidrobioración de (co)polímeros que tienen un doble enlace terminal (por ejemplo, los descritos en la patente de Estados Unidos N° 4.316.973); aductos de anhídrido maleico-eno-aminoalcohol obtenidos por una reacción eno entre un (co)polímero que tiene un doble enlace terminal y anhídrido maleico con un aminoalcohol; y productos obtenidos por hidroformilación de un (co)polímero que tiene un doble enlace terminal, seguida de hidrogenación (por ejemplo, los descritos en la publicación JP N° S63-175096).

Los macromonómeros para su uso según la invención pueden prepararse por transesterificación de (met)acrilatos de alquilo. La reacción del (met)acrilato de alquilo con el polibutadieno hidrogenado hidroxilado forma el éster de la invención. Se da preferencia al uso de (met)acrilato de metilo o (met)acrilato de etilo como reactante.

Esta transesterificación es ampliamente conocida. Por ejemplo, es posible para este propósito utilizar un sistema catalítico heterogéneo, tal como una mezcla de hidróxido de litio/óxido de calcio (LiOH/CaO), hidróxido de litio puro (LiOH), metóxido de litio (LiOMe) o metóxido de sodio (NaOMe) o un sistema catalítico homogéneo tal como titanato de isopropilo (Ti(OiPr)<sub>4</sub>) u óxido de diocilestaño (Sn(OEt)<sub>2</sub>O). La reacción es una reacción de equilibrio. Por lo tanto, el alcohol de bajo peso molecular liberado generalmente se elimina, por ejemplo, por destilación.

Además, los macromonómeros se pueden obtener mediante un procedimiento de esterificación directa, por ejemplo, a partir de ácido (met)acrílico o anhídrido (met)acrílico, preferentemente bajo catálisis ácida por medio de ácido p-toluenosulfónico o ácido metanosulfónico, o a partir de ácido metacrílico libre mediante el procedimiento DCC (diciclohexilcarbodiimida).

Además, el presente polibutadieno hidrogenado hidroxilado puede convertirse en un éster mediante reacción con un cloruro de ácido tal como cloruro de (met)acrilóilo.

Preferentemente, en las preparaciones detalladas anteriormente de los ésteres de la invención, se utilizan inhibidores de la polimerización, por ejemplo, el radical 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxilo y/o hidroquinona-monometiléter.

#### *(Met)acrilatos de alquilo*

El término "(met)acrilatos de alquilo C<sub>1-30</sub>" se refiere a ésteres de ácido (met)acrílico y alcoholes de cadena lineal o ramificados que tienen de 1 a 30 átomos de carbono. El término abarca ésteres (met)acrílicos individuales con un alcohol de una longitud particular, y también mezclas de ésteres (met)acrílicos con alcoholes de diferentes longitudes.

Preferentemente la composición monomérica comprende como componente (c) del 5 al 90% en peso, de forma más preferida del 10 al 80% en peso, de uno o más (met)acrilatos de alquilo C<sub>1-30</sub>, con respecto al peso total de la composición monomérica.

Preferentemente los (met)acrilatos de alquilo C<sub>1-30</sub> incluyen una mezcla de (met)acrilatos de alquilo C<sub>1-4</sub> y (met)acrilatos de alquilo C<sub>10-30</sub>, de forma más preferida una mezcla de (met)acrilatos de alquilo C<sub>1-4</sub> y (met)acrilatos de alquilo C<sub>10-18</sub>, de forma incluso más preferida una mezcla de (met)acrilatos de alquilo C<sub>1-4</sub> y (met)acrilatos de alquilo C<sub>12-14</sub>.

El término "(met)acrilatos de alquilo C<sub>1-4</sub>" se refiere a ésteres de ácido (met)acrílico y alcoholes de cadena lineal o ramificados que tienen de 1 a 4 átomos de carbono. El término abarca ésteres (met)acrílicos individuales con un alcohol de una longitud particular, y también mezclas de ésteres (met)acrílicos con alcoholes de diferentes longitudes.

Convenientemente, los (met)acrilatos de alquilo C<sub>1-4</sub> incluyen, por ejemplo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de *n*-propilo, (met)acrilato de *iso*-propilo, (met)acrilato de *n*-butilo, (met)acrilato de *iso*-butilo y (met)acrilato de terc-butilo. Son (met)acrilatos de alquilo C<sub>1-4</sub> particularmente preferidos el (met)acrilato de metilo y el (met)acrilato de *n*-butilo. Se prefieren especialmente el metacrilato de metilo y el metacrilato de *n*-butilo.

El término "(met)acrilatos de alquilo C<sub>10-30</sub>" se refiere a ésteres de ácido (met)acrílico y alcoholes de cadena lineal o ramificados que tienen de 10 a 30 átomos de carbono. El término abarca ésteres (met)acrílicos individuales con un alcohol de una longitud particular, y también mezclas de ésteres (met)acrílicos con alcoholes de diferentes longitudes.

Convenientemente, los (met)acrilatos de alquilo C<sub>10-30</sub> incluyen, por ejemplo, (met)acrilato de 2-butiloctilo, (met)acrilato de 2-hexiloctilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de 2-butildodecilo, (met)acrilato de 2-hexildodecilo, (met)acrilato de 2-octildodecilo, (met)acrilato de undecilo, (met)acrilato de 5-metilundecilo, (met)acrilato de dodecilo, (met)acrilato de 2-metildodecilo, (met)acrilato de 2-hexildodecilo, (met)acrilato de 2-octildodecilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de 5-metiltridecilo, (met)acrilato de tetradecilo, (met)acrilato de 2-deciltetradecilo, (met)acrilato de pentadecilo, (met)acrilato de hexadecilo, (met)acrilato de 2-metilhexadecilo, (met)acrilato de 2-dodecilhexadecilo, (met)acrilato de heptadecilo, (met)acrilato de 5-isopropilheptadecilo, (met)acrilato de 4-terc-butiloctadecilo, (met)acrilato de 5-etiloctadecilo, (met)acrilato de 3-isopropiloctadecilo, (met)acrilato de octadecilo, (met)acrilato de 2-deciloctadecilo, (met)acrilato de 2-tetradeciloctadecilo, (met)acrilato de nonadecilo, (met)acrilato de eicosilo, (met)acrilato de cetileicosilo, (met)acrilato de estearileicosilo, (met)acrilato de docosilo, (met)acrilato de eicosiltetracontilo, (met)acrilato de 2-decil-tetradecilo, (met)acrilato de 2-deciloctadecilo, (met)acrilato de 2-dodecil-1-hexadecilo, (met)acrilato de 1,2-octil-1-dodecilo, (met)acrilato de 2-tetradeciloctadecilo, (met)acrilato de 1,2-tetradecil-octadecilo y/o (met)acrilato de 2-hexadecil-eicosilo, (met)acrilato de *n*-tetracosilo, (met)acrilato de *n*-triacontilo y/o (met)acrilato de *n*-hexatriacontilo.

En una forma de realización particularmente preferida, los (met)acrilatos de alquilo C<sub>1-30</sub> incluyen una mezcla de (met)acrilatos de alquilo C<sub>1-4</sub> y (met)acrilatos de alquilo C<sub>10-18</sub>.

El término "(met)acrilatos de alquilo C<sub>10-18</sub>" se refiere a ésteres de ácido (met)acrílico y alcoholes de cadena lineal o ramificada que tienen de 10 a 18 átomos de carbono. El término abarca ésteres (met)acrílicos individuales con un alcohol de una longitud particular, y también mezclas de ésteres (met)acrílicos con alcoholes de diferentes longitudes.

Los (met)acrilatos de alquilo C<sub>10-18</sub> adecuados incluyen, por ejemplo, metacrilato de decilo, metacrilato de undecilo, metacrilato de 5-metilundecilo, metacrilato de dodecilo, metacrilato de 2-metildodecilo, metacrilato de tridecilo, metacrilato de 5-metiltridecilo, metacrilato de tetradecilo, metacrilato de pentadecilo, (met)acrilato de hexadecilo, (met)acrilato de heptadecilo y/o (met)acrilato de octadecilo.

Son (met)acrilatos de alquilo C<sub>10-18</sub> particularmente preferidos ésteres (met)acrílicos de una mezcla de alcohol C<sub>12-14</sub> lineal y (met)acrilato de alquilo C<sub>12-14</sub>.

Preferentemente, la composición monomérica comprende como componente (c) del 1 al 80% en peso de uno o más (met)acrilatos de alquilo C<sub>1-4</sub> y del 0,1 al 18% en peso de uno o más (met)acrilatos de alquilo C<sub>10-18</sub>, preferentemente del 1 al 80% en peso de uno o más (met)acrilatos de alquilo C<sub>1-4</sub> y del 0,1 al 15% en peso de uno o más (met)acrilatos de alquilo C<sub>10-18</sub>, de forma más preferida del 5 al 70% en peso de uno o más (met)acrilatos de alquilo C<sub>1-4</sub> y del 0,1 al 10% en peso de uno o más (met)acrilatos de alquilo C<sub>10-18</sub>, de la forma más preferida del 7 al 68% en peso de uno o más (met)acrilatos de alquilo C<sub>1-4</sub> y del 0,2 al 8% en peso de uno o más (met)acrilatos de alquilo C<sub>10-18</sub>, con respecto al peso total de la composición monomérica.

En una forma de realización, la composición monomérica comprende como componente (c) del 0,2 al 17% en peso de (met)acrilato de metilo, del 7 al 55% en peso de (met)acrilato de butilo y del 0,2 al 8% en peso de uno o más (met)acrilatos de alquilo C<sub>10-18</sub>, con respecto al peso total de la composición monomérica.

En una forma de realización, la composición monomérica comprende como componente (c) del 0,2 al 17% en peso de (met)acrilato de metilo, del 10 al 54% en peso de (met)acrilato de butilo y del 0,2 al 8% en peso de uno o más (met)acrilatos de alquilo C<sub>12-14</sub>, con respecto al peso total de la composición monomérica.

#### *Monómeros adicionales*

Preferentemente, la composición monomérica comprende monómeros adicionales (componente d) además de los componentes (a) a (c).

Los monómeros adicionales que pueden utilizarse según la invención se seleccionan del grupo que consiste en monómeros de estireno que tienen de 8 a 17 átomos de carbono, ésteres de vinilo que tienen de 1 a 11 átomos de carbono en el grupo acilo, éteres de vinilo que tienen de 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, monómeros funcionalizados con oxígeno y/o nitrógeno dispersantes, (met)acrilatos heterocíclicos, compuestos de vinilo heterocíclicos, monómeros que contienen un átomo de fósforo unido covalentemente, monómeros que contienen grupos epoxi y monómeros que contienen halógenos.

Los monómeros de estireno adecuados que tienen de 8 a 17 átomos de carbono se seleccionan del grupo que consiste en estireno, estirenos sustituidos que tienen un sustituyente alquilo en la cadena lateral, por ejemplo *alfa*-metilestireno y *alfa*-etilestireno, estirenos sustituidos que tienen un sustituyente alquilo en el anillo, tales como viniltolueno y *para*-metilestireno, estirenos halogenados, por ejemplo monocloroestirenos, dicloroestirenos, tribromoestirenos y tetrabromoestirenos, nitroestireno, prefiriéndose el estireno.

Los ésteres de vinilo adecuados que tienen de 1 a 11 átomos de carbono en el grupo acilo se seleccionan del grupo que consiste en formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo; preferentemente ésteres de vinilo que incluyen de 2 a 9, de forma más preferida de 2 a 5, átomos de carbono en el grupo acilo, pudiendo ser el grupo acilo lineal o ramificado.

Los éteres vinílicos adecuados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol se seleccionan del grupo que consiste en vinilmetiléter, viniletiléter, vinilpropiléter, vinilbutiléter; preferentemente viniléteres que incluyen de 1 a 8, de forma más preferida de 1 a 4 átomos de carbono en el grupo alcohol, pudiendo ser el grupo alcohol lineal o ramificado.

Los monómeros adecuados que se derivan de monómeros funcionalizados con oxígeno y/o nitrógeno dispersantes se seleccionan del grupo que consiste en (met)acrilatos de aminoalquilo, tales como (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminopropilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminopentilo, (met)acrilato de N,N-dibutilaminohexadecilo; aminoalquil(met)acrilamidas, tales como N,N-dimetilaminopropil(met)acrilamida; (met)acrilatos de hidroxialquilo, tales como (met)acrilato de 3-hidroxiopropilo, (met)acrilato de 3,4-dihidroxibutilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxiopropilo, (met)acrilato de 2,5-dimetil-1,6-hexanodiol, (met)acrilato de 1,10-decanodiol, p-hidroxiestireno, alcohol vinílico, alquenos (alcohol (metil)alílico que tiene de 3 a 12 átomos de carbono), éter o (met)acrilato de alcohol multivalente (3-8-valente) (glicerol, pentaeritritol, sorbitol, sorbitán, diglicéridos, azúcares); (met)acrilatos de alquiloxi C<sub>1-8</sub>-alquilo C<sub>2-4</sub>, tales como (met)acrilato de metoxipropilo, (met)acrilato de metoxibutilo, (met)acrilato de metoxiheptilo, (met)acrilato de metoxihexilo, (met)acrilato de metoxipentilo, (met)acrilato de metoxioctilo, (met)acrilato de etoxietilo, (met)acrilato de etoxipropilo, (met)acrilato de etoxibutilo, (met)acrilato de etoxiheptilo, (met)acrilato de etoxihexilo, (met)acrilato de etoxipentilo, (met)acrilato de etoxioctilo, (met)acrilato de propoximetilo, (met)acrilato de propoxietilo, (met)acrilato de propoxipropilo, (met)acrilato de propoxibutilo, (met)acrilato de propoxiheptilo, (met)acrilato de propoxihexilo, (met)acrilato de propoxipentilo, (met)acrilato de propoxioctilo, (met)acrilato de butoximetilo, (met)acrilato de butoxietilo, (met)acrilato de butoxipropilo, (met)acrilato de butoxibutilo, (met)acrilato de butoxiheptilo, (met)acrilato de butoxihexilo, (met)acrilato de butoxipentilo y (met)acrilato de butoxioctilo, prefiriéndose el (met)acrilato de etoxietilo y el (met)acrilato de butoxietilo.

Los (met)acrilatos heterocíclicos adecuados se seleccionan del grupo que consiste en (met)acrilato de 2-(1-imidazolil)etilo, (met)acrilato de 2-(4-morfolinil)etilo, 1-(2-metacrililoiloxietil)-2-pirrolidona, N-metacriloilmorfolina, N-metacriloil-2-pirrolidinona, N-(2-metacrililoiloxietil)-2-pirrolidinona, N-(3-metacrililoiloxipropil)-2-pirrolidinona.

Los compuestos de vinilo heterocíclicos adecuados se seleccionan del grupo que consiste en 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, 3-etil-4-vinilpiridina, 2,3-dimetil-5-vinilpiridina, vinilpirimidina, vinilpiperidina, 9-vinilcarbazol, 3-vinilcarbazol, 4-vinilcarbazol, 1-vinilimidazol, 2-metil-1-vinilimidazol, N-vinilpirrolidona, N-vinilpirrolidina, 3-vinilpirrolidina, N-vinil-caprolactama, N-vinilbutirolactama, viniloxolano, vinilfurano, viniloxazoles y viniloxazoles hidrogenados.

Los monómeros que contienen un átomo de fósforo unido covalentemente se seleccionan del grupo que consiste en (met)acrilato de 2-(dimetilfosfato)propilo, (met)acrilato de 2-(etilenfosfito)propilo, (met)acrilato de dimetilfosfinometilo, (met)acrilato de dimetilfosfonoetilo, fosfonato de dietil(met)acrililoilo, fosfato de dipropil(met)acrililoilo, (met)acrilato de 2-(dibutilfosfono)etilo, (met)acrilato de dietilfosfatoetilo, (met)acrilato de 2-(dimetilfosfato)-3-hidroxiopropilo, (met)acrilato de 2-(etilenfosfito)-3-hidroxiopropilo, dietilfosfonato de 3-(met)acrililoiloxi-2-hidroxiopropilo, dipropilfosfonato de 3-(met)acrililoiloxi-2-hidroxiopropilo, (met)acrilato de 3-(dimetilfosfato)-2-hidroxiopropilo, (met)acrilato de 3-(etilenfosfito)-2-hidroxiopropilo, dietilfosfonato de 2-(met)acrililoiloxi-3-hidroxiopropilo, dipropilfosfonato de 2-(met)acrililoiloxi-3-hidroxiopropilo y (met)acrilato de 2-(dibutilfosfono)-3-hidroxiopropilo.

Monómeros adecuados que contienen grupos epoxi son, por ejemplo, (met)acrilato de glicidilo y glicidil(met)aliléter y similares.

Monómeros adecuados que contienen halógenos son, por ejemplo, cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, cloruro de vinilideno, cloruro de (met)alilo y estireno halogenado (dicloroestireno, etc.) y similares.

## ES 2 801 327 T3

Preferentemente, la composición monomérica comprende como componente (d) del 0 al 65% en peso, de forma más preferida del 0,1 al 65% en peso, de forma incluso más preferida del 0,2 al 65% en peso, de la forma más preferida del 0,2 al 60% en peso, de monómeros adicionales, con respecto al peso total de la composición monomérica.

5 Preferentemente, los monómeros adicionales son monómeros de estireno que tienen de 8 a 17 átomos de carbono.

En una forma de realización, la composición monomérica comprende como componente (d) del 0,1 al 65% en peso, de forma más preferida del 0,2 al 65% en peso, de la forma más preferida del 0,2 al 60% en peso, de uno o más monómeros de estireno que tienen de 8 a 17 átomos de carbono, con respecto al peso total de la composición monomérica.

10

Preferentemente, las cantidades de componentes (a) a (d) suman el 100% en peso.

### *Composiciones monoméricas preferidas*

15

En una forma de realización, la composición monomérica comprende

(a) del 5 al 35% en peso, de forma más preferida del 15 al 35% en peso, de la forma más preferida del 20 al 30% en peso, de uno o más ésteres de ácido (met)acrílico y un primer polibutadieno hidrogenado hidroxilado que tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 2.750 g/mol, con respecto al peso total de la composición monomérica;

20

(b) del 1 al 15% en peso, de forma más preferida del 3 al 15% en peso, de la forma más preferida del 4 al 10% en peso, de uno o más ésteres de ácido (met)acrílico y un segundo polibutadieno hidrogenado hidroxilado que tiene un peso molecular promedio en número de 3.500 a 7.000 g/mol, con respecto al peso total de la composición monomérica;

25

(c) del 1 al 80% en peso de uno o más (met)acrilatos de alquilo C<sub>1-4</sub> y del 0,1 al 15% en peso de uno o más (met)acrilatos de alquilo C<sub>10-18</sub>, de forma más preferida del 5 al 70% en peso de uno o más (met)acrilatos de alquilo C<sub>1-4</sub> y del 0,1 al 10% en peso de uno o más (met)acrilatos de alquilo C<sub>10-18</sub>, de la forma más preferida del 7 al 68% en peso de uno o más (met)acrilatos de alquilo C<sub>1-4</sub> y del 0,2 al 8% en peso de uno o más (met)acrilatos de alquilo C<sub>10-18</sub>, con respecto al peso total de la composición monomérica, y

30

(d) del 0 al 65% en peso, de forma más preferida del 0,1 al 65% en peso, de la forma más preferida del 0,2 al 65% en peso, de uno o más monómeros de estireno que tienen de 8 a 17 átomos de carbono, con respecto al peso total de la composición monomérica,

35

siendo el peso total de monómeros (a) y (b) al menos el 25% en peso, con respecto al peso total de la composición monomérica, y

40

siendo el peso total de monómeros (a), (b) y (c) al menos el 35% en peso, con respecto al peso total de la composición monomérica.

En una forma de realización, la composición monomérica comprende

45

(a) del 20 al 30% en peso de uno o más ésteres de ácido (met)acrílico y un primer polibutadieno hidrogenado hidroxilado que tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 2.750 g/mol, con respecto al peso total de la composición monomérica;

(b) del 2 al 10% en peso de uno o más ésteres de ácido (met)acrílico y un segundo polibutadieno hidrogenado hidroxilado que tiene un peso molecular promedio en número de 3.500 a 7.000 g/mol, con respecto al peso total de la composición monomérica;

50

(c) del 7 al 68% en peso de uno o más (met)acrilatos de alquilo C<sub>1-4</sub> y del 0,2 al 8% en peso de uno o más (met)acrilatos de alquilo C<sub>10-18</sub>, con respecto al peso total de la composición monomérica y

55

(d) del 0,2 al 65% en peso de uno o más monómeros de estireno que tienen de 8 a 17 átomos de carbono, con respecto al peso total de la composición monomérica,

siendo el peso total de monómeros (a) y (b) al menos el 25% en peso, con respecto al peso total de la composición monomérica, y

60

siendo el peso total de monómeros (a), (b) y (c) al menos el 35% en peso, con respecto al peso total de la composición monomérica.

65

En una forma de realización, la composición monomérica comprende

(a) del 20 al 30% en peso de uno o más ésteres de ácido (met)acrílico y un primer polibutadieno hidrogenado hidroxilado que tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 2.750 g/mol, con respecto al peso total de la composición monomérica;

5 (b) del 2 al 10% en peso de uno o más ésteres de ácido (met)acrílico y un segundo polibutadieno hidrogenado hidroxilado que tiene un peso molecular promedio numérico de 3.500 a 7.000 g/mol, con respecto al peso total de la composición monomérica;

10 (c) del 0,2 al 17% en peso de (met)acrilato de metilo, del 7 al 55% en peso de (met)acrilato de butilo y del 0,2 al 8% en peso de uno o más (met)acrilatos de alquilo C<sub>10-18</sub>, con respecto al peso total de la composición monomérica, y

(d) del 0,2 al 65% en peso de uno o más monómeros de estireno que tienen de 8 a 17 átomos de carbono,

15 siendo el peso total de monómeros (a) y (b) al menos el 25% en peso, con respecto al peso total de la composición monomérica, y

siendo el peso total de monómeros (a), (b) y (c) al menos el 35% en peso, con respecto al peso total de la composición monomérica.

20 En una forma de realización, la composición monomérica comprende

(a) del 20 al 27% en peso de uno o más ésteres de ácido (met)acrílico y un primer polibutadieno hidrogenado hidroxilado que tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 2.750 g/mol, con respecto al peso total de la composición monomérica;

25 (b) del 4 al 6% en peso de uno o más ésteres de ácido (met)acrílico y un segundo polibutadieno hidrogenado hidroxilado que tiene un peso molecular promedio en número de 3.500 a 7.000 g/mol, con respecto al peso total de la composición monomérica;

30 (c) del 0,2 al 17% en peso de (met)acrilato de metilo, del 10 al 54% en peso de (met)acrilato de butilo y del 0,2 al 8% en peso de uno o más (met)acrilatos de alquilo C<sub>12-14</sub>, con respecto al peso total de la composición monomérica, y

35 (d) del 0,2 al 61% en peso de uno o más monómeros de estireno que tienen de 8 a 17 átomos de carbono, con respecto al peso total de la composición monomérica,

siendo el peso total de monómeros (a) y (b) al menos el 25% en peso, con respecto al peso total de la composición monomérica, y

40 siendo el peso total de monómeros (a), (b) y (c) al menos el 35% en peso, con respecto al peso total de la composición monomérica.

Preferentemente, los ésteres (met)acrílicos mencionados anteriormente son ésteres de ácido metacrílico.

45 Procedimiento de fabricación

La invención también se refiere a un procedimiento de fabricación de los polímeros mencionados anteriormente, comprendiendo el procedimiento las etapas siguientes:

50 (a) proporcionar una composición monomérica tal como se ha descrito anteriormente y

(b) iniciar la polimerización por radicales en la composición monomérica.

55 La polimerización por radicales libres estándar se detalla, entre otros, en la Enciclopedia de química industrial de Ullmann, sexta edición. En general, se utiliza un iniciador de polimerización y opcionalmente un agente de transferencia de cadena para este propósito.

60 El procedimiento ATRP es conocido de por sí. Se supone que se trata de una polimerización por radicales libres "viviente", pero no se pretende realizar ninguna restricción mediante la descripción del mecanismo. En estos procesos, un compuesto de metal de transición se hace reaccionar con un compuesto que tiene un grupo atómico transferible. Esto implica la transferencia del grupo atómico transferible al compuesto de metal de transición, como resultado de lo cual el metal se oxida. Esta reacción forma un radical libre que se añade a grupos etilénicos. Sin embargo, la transferencia del grupo atómico al compuesto de metal de transición es reversible, por lo que el grupo atómico se transfiere nuevamente a la cadena de polímero en crecimiento, lo que da como resultado la formación de un sistema

65

de polimerización controlado. En consecuencia, es posible controlar la formación del polímero, el peso molecular y la distribución del peso molecular.

Este régimen de reacción se describe, por ejemplo, por J.-S. Wang et al., J. Am. Chem Soc, vol. 117, p. 5614-5615 (1995), por Matyjaszewski, Macromolecules, vol. 28, p. 7901-7910 (1995). Además, las solicitudes de patente WO 96/30421, WO 97/47661, WO 97/18247, WO 98/40415 y WO 99/10387 divulgan variantes del ATRP elucidado anteriormente. Además, los polímeros de la invención también se pueden obtener mediante procedimientos RAFT, por ejemplo. Este procedimiento se describe en detalle, por ejemplo, en los documentos WO 98/01478 y WO 2004/083169.

La polimerización puede realizarse a presión estándar, presión reducida o presión elevada. La temperatura de polimerización tampoco es crítica. En general, sin embargo, se encuentra en el intervalo de -20 a 200 °C, preferentemente de 50 a 150 °C y de forma más preferida de 80 a 130 °C.

Preferentemente, la composición monomérica proporcionada en la etapa (a) se diluye mediante la adición de un aceite para proporcionar una mezcla de reacción. La cantidad de la composición monomérica, es decir, la cantidad total de monómeros, con respecto al peso total de la mezcla de reacción es preferentemente del 20 al 90% en peso, de forma más preferida del 40 al 80% en peso, de la forma más preferida del 50 al 70% en peso.

Preferentemente, el aceite utilizado para diluir la composición monomérica es un aceite del Grupo I, II, III, IV o V de API, o una mezcla de los mismos. Preferentemente, se utiliza un aceite del Grupo III o una mezcla de los mismos para diluir la composición monomérica.

Preferentemente, la etapa (b) comprende la adición de un iniciador por radicales.

Iniciadores por radicales adecuados son, por ejemplo, iniciadores azoicos, tales como azobis-isobutironitrilo (AIBN), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) (AMBN) y 1,1-azobisciclohexanocarbonitrilo, y compuestos peroxi tales como peróxido de metiletilcetona, peróxido de acetilacetona, peróxido de dilaurilo, per-2-etilhexanoato de terc-butilo, peróxido de cetona, peroxoato de terc-butilo, peróxido de metilisobutilcetona, peróxido de ciclohexanona, peróxido de dibenzoilo, peroxibenzoato de terc-butilo, peroxiisopropilcarbonato de terc-butilo, 2,5-bis (2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo, peróxido de dicumilo, 1,1-bis(terc-butilperoxi)ciclohexano, 1,1-bis(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, hidroperóxido de cumilo, peróxido de terc-butilo y peroxidicarbonato de bis(4-terc-butilciclohexilo).

Preferentemente, el iniciador por radicales se selecciona del grupo que consiste en 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2-bis(terc-butilperoxi)butano, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, 1,1-di-terc-butilperoxi-3,3,5-trimetilciclohexano, peroxibenzoato de terc-butilo y peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo. Los iniciadores particularmente preferidos son terc-butilperoxi 2-etilhexanoato y 2,2-bis (terc-butilperoxi)butano.

Preferentemente, la cantidad total de iniciador por radicales con respecto al peso total de la composición monomérica es del 0,01 al 5% en peso, de forma más preferida del 0,02 al 1% en peso, de la forma más preferida del 0,05 al 0,5% en peso.

La cantidad total de iniciador por radicales puede añadirse en una sola etapa o el iniciador por radicales puede añadirse en varias etapas durante el transcurso de la reacción de polimerización. Preferentemente, el iniciador por radicales se añade en varias etapas. Por ejemplo, se puede añadir una parte del iniciador por radicales para iniciar la polimerización por radicales y se puede añadir una segunda parte del iniciador por radicales de 0,5 a 3,5 horas después de la dosificación inicial.

Preferentemente, la etapa (b) también comprende la adición de un agente de transferencia de cadena. Los agentes de transferencia de cadena adecuados son especialmente mercaptanos solubles en aceite, por ejemplo n-dodecilmercaptano o 2-mercaptoetanol, o también agentes de transferencia de cadena de la clase de los terpenos, por ejemplo terpinoleno. Es particularmente preferida la adición de n-dodecil-mercaptano.

Preferentemente, el tiempo de reacción total de la polimerización por radicales es de 2 a 10 horas, de forma más preferida de 3 a 9 horas.

Una vez completada la polimerización por radicales, el polímero obtenido se diluye adicionalmente preferentemente con el aceite mencionado anteriormente hasta la viscosidad deseada. Preferentemente, el polímero se diluye a una concentración del 5 al 60% en peso de polímero, de forma más preferida del 10 al 50% en peso, de la forma más preferida del 20 al 40% en peso.

Uso del polímero según la invención

La invención también se refiere al uso del polímero de poli((met)acrilato de alquilo) anteriormente mencionado como un aditivo para una composición lubricante para mejorar el índice de viscosidad y la resistencia al cizallamiento de la

## ES 2 801 327 T3

composición lubricante. De esta forma, el polímero de la invención puede utilizarse como un mejorador del índice de viscosidad que, si bien proporciona un VI alto a la composición de aceite lubricante, es altamente soluble en la composición de aceite lubricante y permite mantener excelentes propiedades de la composición de aceite lubricante, tales como una excelente resistencia al cizallamiento.

5 Los polímeros de la presente invención y las composiciones lubricantes que comprenden los polímeros según la invención se utilizan favorablemente para aceites lubricantes de sistema de conducción (tales como fluidos de transmisión manual, aceites para engranajes diferenciales, fluidos de transmisión automática y fluidos de transmisión continua variable por correa, formulaciones de fluidos de eje, fluidos de transmisión de embrague dual y fluidos de transmisión híbridos dedicados), aceites hidráulicos (tales como aceites hidráulicos para maquinaria, aceites de dirección asistida, aceites para amortiguadores), aceites de motor (para motores de gasolina y motores diésel) y formulaciones de aceites industriales (tales como turbina eólica).

15 Desde el punto de vista de la viscosidad cinemática de los polímeros según la presente invención, el contenido en peso de los polímeros en la composición lubricante está comprendido preferentemente en el intervalo del 1% en peso al 50% en peso, preferentemente del 1% en peso al 35% en peso, con respecto al peso total de la composición lubricante.

20 Si la composición lubricante según la presente invención se utiliza como un aceite de motor, preferentemente comprende del 1% en peso al 20% en peso, de forma más preferida del 1% en peso al 15% en peso, de los polímeros según la invención, con respecto al peso total de la composición lubricante, lo que conduce a una viscosidad cinemática a 100 °C en el intervalo de 4 mm<sup>2</sup>/s a 10 mm<sup>2</sup>/s según la norma ASTM D445.

25 Si la composición lubricante de la presente invención se utiliza como un aceite para engranajes de automoción, comprende preferentemente del 1% en peso al 35% en peso, de forma más preferida del 1% en peso al 25% en peso, de los polímeros según la invención, con respecto al peso total de la composición lubricante, lo que conduce a una viscosidad cinemática a 100 °C en el intervalo de 2 mm<sup>2</sup>/s a 15 mm<sup>2</sup>/s según la norma ASTM D445.

30 Si la composición lubricante de la presente invención se utiliza como un aceite de transmisión automática, preferentemente comprende del 1% en peso al 25% en peso, de forma más preferida del 1% en peso al 18% en peso, de los polímeros según la invención, con respecto al peso total de la composición lubricante, lo que conduce a una viscosidad cinemática a 100 °C en el intervalo de 2 mm<sup>2</sup>/s a 6 mm<sup>2</sup>/s según la norma ASTM D445.

35 Si la composición lubricante de la presente invención se utiliza como un aceite para engranajes industriales, preferentemente comprende del 10% en peso al 50% en peso, de forma más preferida del 10% en peso al 35% en peso, de los polímeros según la invención, con respecto al peso total de la composición lubricante, lo que conduce a una viscosidad cinemática a 100 °C en el intervalo de 10 mm<sup>2</sup>/s a 40 mm<sup>2</sup>/s según la norma ASTM D445.

40 Preferentemente, el polímero se utiliza para evitar una disminución en la viscosidad cinemática del lubricante después del cizallamiento.

La viscosidad cinemática se puede medir según la norma ASTM D445. Preferentemente, la viscosidad cinemática se mide a una temperatura de 100 °C, 40 °C y/o -10 °C.

45 La resistencia al cizallamiento se evalúa preferentemente midiendo las propiedades del lubricante antes y después de someter el lubricante a cizallamiento según la norma DIN 51350 - Parte 6. Preferentemente, el cizallamiento se efectúa utilizando un rodamiento de rodillos cónicos según la norma DIN 51350 - Parte 6 durante 192 horas con 1450 rpm a 60 °C.

50 Preferentemente, el polímero se utiliza para lograr una relación de la viscosidad cinemática a 40 °C y/o -10 °C antes del cizallamiento con respecto a la viscosidad cinemática a 40 °C y/o -10 °C después del cizallamiento superior a 1, de forma más preferida de 1 a 1,15, de la forma más preferida de 1 a 1,05.

### Composiciones

55 La invención también se refiere a una composición que comprende

(a) un aceite de base y

60 (b) el polímero de poli((met)acrilato de alquilo) mencionado anteriormente.

Debido a la presencia del polímero según la invención las composiciones tienen una excelente estabilidad al cizallamiento a la vez que los polímeros de la invención mantienen su solubilidad después del cizallamiento en las composiciones lubricantes. Por lo tanto, las composiciones según la invención pueden utilizarse preferentemente como fluido de transmisión.

65

La composición puede ser una composición aditiva que comprende el polímero según la invención y un aceite de base como diluyente. La composición aditiva se puede añadir, por ejemplo, como un mejorador del índice de viscosidad para lubricantes. Típicamente, la composición aditiva comprende una cantidad relativamente alta de polímero según la invención.

5 La composición también puede representar una composición lubricante que comprende el polímero según la invención, un aceite de base y opcionalmente aditivos adicionales tal como se indica más adelante. La composición lubricante puede utilizarse, por ejemplo, como fluido de transmisión o aceite de motor. Típicamente, la composición lubricante comprende una cantidad inferior de polímero según la invención en comparación con la composición aditiva mencionada anteriormente.

10 Si la composición se utiliza como una composición aditiva, la cantidad de aceite de base (componente a) es preferentemente del 40 al 80% en peso, de forma más preferida del 50 al 70% en peso, y la cantidad de polímero (componente b) es preferentemente del 20 al 60 % en peso, de forma más preferida del 30 al 50% en peso, con respecto al peso total de la composición aditiva.

15 Si la composición se utiliza como composición lubricante, la cantidad de aceite de base (componente a) es preferentemente del 50 al 99,5% en peso, de forma más preferida del 65 al 99,5% en peso, de forma incluso más preferida del 75 al 97% en peso, y la cantidad de polímero (componente b) es preferentemente del 0,5 al 50% en peso, de forma más preferida del 0,5 al 35% en peso, de forma incluso más preferida del 3 al 25% en peso, con respecto al peso total de la composición lubricante.

Preferentemente, las cantidades de (a) y (b) suman el 100% en peso.

25 El aceite de base que se va a utilizar en la composición comprende preferentemente un aceite de viscosidad lubricante. Dichos aceites incluyen aceites naturales y sintéticos, aceites derivados de hidrocrackeo, hidrogenación e hidroacabado, aceites no refinados, refinados, re-refinados o mezclas de los mismos.

30 El aceite de base también se puede definir según lo especificado por el Instituto Americano del Petróleo (*American Petroleum Institute (API)*) (véase la versión de abril de 2008 de "Appendix E-API Base Oil Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oils and Diesel Engine Oils", sección 1.3, subtítulo 1.3. "Base Stock Categories").

35 El API actualmente define cinco grupos de materiales de base lubricantes (API 1509, Annex E - API Base Oil Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oils and Diesel Engine Oils, septiembre de 2011). Los grupos I, II y III son aceites minerales que se clasifican por la cantidad de productos saturados y el azufre que contienen y por sus índices de viscosidad; el grupo IV son polialfaolefinas; y el grupo V son todos los demás, incluidos, por ejemplo, aceites de éster. La tabla siguiente ilustra estas clasificaciones de API.

| Grupo | Productos saturados  | Contenido de azufre | Índice de viscosidad (VI) |
|-------|--|---------------------|---------------------------|
| I     | < 90%  | > 0,03%             | 80-120                    |
| II    | al menos el 90%  | no más del 0,03%    | 80-120                    |
| III   | al menos el 90%  | no más del 0,03%    | al menos 120              |
| IV    | Todas las polialfaolefinas (PAO)   |                     |                           |
| V     | Todos los demás no incluidos en los grupos I, II, III o IV (por ejemplo, aceites de éster) |                     |                           |

40 La viscosidad cinemática a 100 °C ( $KV_{100}$ ) de aceites de base apolares apropiados que se utilizan para preparar una composición lubricante según la presente invención se encuentra preferentemente en el intervalo de 1 mm<sup>2</sup>/s a 10 mm<sup>2</sup>/s, de forma más preferida en el intervalo de 2 mm<sup>2</sup>/s a 8 mm<sup>2</sup>/s, según la norma ASTM D445.

45 Los aceites de base adicionales que se pueden usar según la presente invención son los aceites de base derivados de Fischer-Tropsch del grupo II-III.

50 Los aceites de base derivados de Fischer-Tropsch son conocidos en la técnica. Por el término "derivado de Fischer-Tropsch" se entiende que un aceite de base es, o se deriva de, un producto de síntesis de un proceso de Fischer-Tropsch. Un aceite de base derivado de Fischer-Tropsch también puede denominarse aceite de base GTL (gas a líquido). Los aceites de base derivados de Fischer-Tropsch adecuados que pueden utilizarse convenientemente como el aceite de base en la composición lubricante de la presente invención son los que se describen, por ejemplo, en los documentos EP 0 776 959, EP 0 668 342, WO 97/21788, WO 00/15736, WO 00/14188, WO 00/14187, WO 00/14183, WO 00/14179, WO 00/08115, WO 99/41332, EP 1 029 029, WO 01/18156, WO 01/57166 y WO 2013/189951.

55 Especialmente para formulaciones de aceites de transmisión, se utilizan aceites de base del grupo III de API y mezclas de diferentes aceites del grupo III. En una forma de realización preferida, el aceite de base también puede ser un

aceite de base de polialfaolefina o una mezcla de un aceite de base de polialfaolefina con un aceite de base del grupo III de API o una mezcla de aceites de base del grupo III de API.

5 Las composiciones lubricantes según la presente invención se caracterizan también por su baja viscosidad cinemática a temperaturas de 40 °C o inferiores. La KV<sub>40</sub> es preferentemente inferior a 25 mm<sup>2</sup>/s, de forma más preferida de 18 a 24 mm<sup>2</sup>/s, de forma más preferida de 20 a 23 mm<sup>2</sup>/s. La KV<sub>40</sub> es la viscosidad cinemática a 40 °C y se puede medir según la norma ASTM D445.

10 La composición lubricante tiene preferentemente un índice de viscosidad superior a 150. El índice de viscosidad se puede medir según la norma ASTM D2270.

La composición lubricante es preferentemente un fluido de transmisión o un aceite de motor.

15 La composición lubricante según la invención también puede contener, como componente (c), otros aditivos seleccionados del grupo que consiste en modificadores de la fricción, dispersantes, antiespumantes, detergentes, antioxidantes, depresores del punto de fluidez, aditivos antidesgaste, aditivos de presión extrema, aditivos anticorrosión, colorantes y mezclas de los mismos.

20 Los dispersantes apropiados incluyen derivados de poli(isobutileno), por ejemplo poli(isobutileno)succinimidaz (PIBSI), incluidas PIBSI boratadas; y oligómeros de etileno-propileno que tienen funcionalidades N/O.

Los dispersantes (incluidos los dispersantes borados) se utilizan preferentemente en una cantidad del 0 al 5% en peso, con respecto a la cantidad total de la composición lubricante.

25 Los antiespumantes adecuados son aceites de silicona, aceites de fluorosilicona, fluoroalquileteres, etc.

El agente antiespumante se utiliza preferentemente en una cantidad del 0,005 al 0,1% en peso, con respecto a la cantidad total de la composición lubricante.

30 Los detergentes preferidos incluyen compuestos que contienen metales, por ejemplo fenóxidos; salicilatos; tiofosfonatos, especialmente tiopirofosfonatos, tiofosfonatos y fosfonatos; sulfonatos y carbonatos. Como metal, estos compuestos pueden contener especialmente calcio, magnesio y bario. Estos compuestos pueden utilizarse preferentemente en forma neutra o sobrebasificada.

35 Los detergentes se utilizan preferentemente en una cantidad del 0,2 al 1% en peso, con respecto a la cantidad total de la composición lubricante.

Los antioxidantes adecuados incluyen, por ejemplo, antioxidantes basados en fenol y antioxidantes basados en amina.

40 Los antioxidantes basados en fenol incluyen, por ejemplo, 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo; 4,4'-metilfenilbis(2,6-di-terc-butilfenol); 4,4'-bis(2,6-di-t-butilfenol); 4,4'-bis(2-metil-6-t-butilfenol); 2,2'-metilfenilbis(4-etil-6-t-butilfenol); 2,2'-metilfenilbis(4-metil-6-t-butilfenol); 4,4'-butilididibis(3-metil-6-t-butilfenol); 4,4'-isopropilididibis(2,6-di-t-butilfenol); 2,2'-metilfenilbis(4-metil-6-nonilfenol); 2,2'-isobutilididibis(4,6-dimetilfenol); 2,2'-metilfenilbis(4-metil-6-ciclohexilfenol); 2,6-di-t-butil-4-metilfenol; 2,6-di-t-butil-4-etilfenol; 2,4-dimetil-6-t-butilfenol; 2,6-di-t-amil-p-cresol; 2,6-di-t-butil-4-(N,N'-dimetilaminometilfenol); 4,4'-tiobis(2-metil-6-t-butilfenol); 4,4'-tiobis(3-metil-6-t-butilfenol); 2,2'-tiobis(4-metil-6-t-butilfenol); sulfuro de bis(3-metil-4-hidroxi-5-t-butilbencilo); sulfuro de bis(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencilo); 3-(4-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil)propionato de n-octilo; 3-(4-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil)propionato de n-octadecilo; 2,2'-tio[bis-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de dietilo], etc. De entre los mismos, se prefieren especialmente los antioxidantes basados en bis-fenol y los antioxidantes basados en fenol que contienen grupos éster.

50 Los antioxidantes a base de amina incluyen, por ejemplo, monoalquildifenilaminas tales como monoocildifenilamina, mononildifenilamina, etc.; dialquildifenilaminas tales como 4,4'-dibutildifenilamina, 4,4'-dipentildifenilamina, 4,4'-dihexildifenilamina, 4,4'-diheptildifenilamina, 4,4'-dioctildifenilamina, 4,4'-dinonildifenilamina, etc.; polialquildifenilaminas tales como tetrabutildifenilamina, tetrahexildifenilamina, tetraoctildifenilamina, tetranonildifenilamina, etc.; naftilaminas, concretamente alfa-naftilamina, fenil-alfa-naftilamina y otras fenil-alfa-naftilaminas sustituidas con alquilo tales como butilfenil-alfa-naftilamina, pentilfenil-alfa-naftilamina, hexilfenil-alfa-naftilamina, heptilfenil-alfa-naftilamina, octilfenil-alfa-naftilamina, nonilfenil-alfa-naftilamina, etc. De entre las mismas, se prefieren las difenilaminas a las naftilaminas, desde el punto de vista del efecto antioxidante de las mismas.

60 Los antioxidantes adecuados pueden seleccionarse también del grupo que consiste en compuestos que contienen azufre y fósforo, por ejemplo ditiofosfatos metálicos, por ejemplo ditiofosfatos de zinc (ZnDTP), "triésteres de OOS" = productos de reacción de ácido ditiofosfórico con dobles enlaces activados de olefinas, ciclopentadieno, norbornadieno,  $\alpha$ -pineno, polibuteno, ésteres acrílicos, ésteres maleicos (que no liberan cenizas en la combustión); compuestos organosulfurados, por ejemplo sulfuros de dialquilo, sulfuros de diarilo, polisulfuros, tioles modificados; derivados de tiofeno, xantatos, tioglicoles, tioaldehídos, ácidos carboxílicos que contienen azufre; compuestos heterocíclicos de azufre/nitrógeno, especialmente dialquildimercaptotiadiazoles, 2-mercaptobencimidazoles;

65

bis(dialquilditiocarbamato) de zinc y bis(dialquilditiocarbamato) de metileno; compuestos organofosforados, por ejemplo fosfitos de triarilo y trialquilo; compuestos de organocobre y fenóxidos y salicilatos basados en calcio y magnesio sobrebasificados.

- 5 Los antioxidantes se utilizan en una cantidad del 0 al 15% en peso, preferentemente del 0,1 al 10% en peso, de forma más preferida del 0,5 al 5% en peso, con respecto a la cantidad total de la composición lubricante.

10 Los depresores del punto de fluidez incluyen copolímeros de etileno-acetato de vinilo, condensados de parafina clorada-naftaleno, condensados de parafina clorada-fenol, polimetacrilatos, polialquilestirenos, etc. Se prefieren los polimetacrilatos que tienen un peso molecular promedio en peso de 5.000 a 200.000 g/mol.

La cantidad del depresor del punto de fluidez es preferentemente del 0,1 al 5% en peso, con respecto a la cantidad total de la composición lubricante.

15 Los aditivos antidesgaste y de presión extrema preferidos incluyen compuestos que contienen azufre tales como ditioposfato de zinc, di-alquil C<sub>3-12</sub>-ditioposfatos de zinc (ZnDTP), fosfato de zinc, ditiocarbamato de zinc, ditiocarbamato de molibdeno, ditioposfato de molibdeno, disulfuros, olefinas sulfuradas, aceites y grasas sulfurados, ésteres sulfurados, tiocarbonatos, tiocarbamatos, polisulfuros, etc. compuestos que contienen fósforo tales como fosfitos, fosfatos, por ejemplo fosfatos de trialquilo, fosfatos de triarilo, por ejemplo fosfato de tricresilo, mono- y di-alquilsulfatos neutralizados con amina, mono- y di-alquilsulfatos etoxilados, fosfonatos, fosfinas, sales de amina o sales metálicas de esos compuestos, etc.; agentes antidesgaste que contienen azufre y fósforo tales como tiosulfatos, tiosulfatos, sales de amina o sales metálicas de esos compuestos, etc.

25 El agente antidesgaste puede estar presente en una cantidad del 0 al 3% en peso, preferentemente del 0,1 al 1,5% en peso, de forma más preferida del 0,5 al 0,9% en peso, con respecto a la cantidad total de la composición lubricante.

30 Los modificadores de la fricción preferidos pueden incluir compuestos mecánicamente activos, por ejemplo, disulfuro de molibdeno, grafito (incluido el grafito fluorado), poli(trifluoretileno), poliamida, poliimida; compuestos que forman capas de adsorción, por ejemplo, ácidos carboxílicos de cadena larga, ésteres de ácidos grasos, éteres, alcoholes, aminas, amidas, imidas; compuestos que forman capas por medio de reacciones triboquímicas, por ejemplo ácidos grasos saturados, ácido fosfórico y ésteres tiosulfóricos, xantogenatos, ácidos grasos sulfurados; compuestos que forman capas de tipo polimérico, por ejemplo, ésteres parciales de ácido dicarboxílico etoxilado, ftalatos de dialquilo, metacrilatos, ácidos grasos insaturados, olefinas sulfuradas y compuestos organometálicos, por ejemplo compuestos de molibdeno (ditioposfatos de molibdeno y ditiocarbamatos de molibdeno MoDTC) y sus combinaciones con ZnDTP y compuestos orgánicos que contienen cobre.

40 Algunos de los compuestos enumerados anteriormente pueden cumplir múltiples funciones. El ZnDTP, por ejemplo, es principalmente un aditivo antidesgaste y un aditivo de presión extrema, pero también tiene el carácter de un antioxidante y un inhibidor de la corrosión (a este respecto: pasivador/desactivador de metales).

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

45 Preferentemente, la concentración total de los, uno o más, aditivos (c) es de hasta el 20% en peso, de forma más preferida del 0,05% al 15% en peso, de forma más preferida del 5% al 15% en peso, con respecto al peso total de la composición lubricante.

50 Preferentemente, las cantidades de (a) a (c) suman el 100% en peso.

### Ejemplos

La invención se ilustra mediante los ejemplos siguientes.

#### 55 Abreviaturas

|                           |  |
|---------------------------|--|
| AMA C <sub>1</sub>        | metacrilato de alquilo C <sub>1</sub> (metacrilato de metilo; MMA) |
| AMA C <sub>4</sub>        | metacrilato de alquilo C <sub>4</sub> (metacrilato de n-butilo)    |
| 60 AMA C <sub>12/14</sub> | metacrilato de alquilo C <sub>12/14</sub>                          |
| AMA C <sub>16/18</sub>    | metacrilato de alquilo C <sub>16/18</sub>                          |
| 65 CTA                    | agente de transferencia de cadena (dodecilmercaptano)              |

## ES 2 801 327 T3

|    |                           |   |
|----|---------------------------|---|
|    | <i>f</i> <sub>ramif</sub> | grado de ramificación en % molar  |
| 5  | Factor K40                | relación de viscosidad cinemática a 40 °C antes y después del cizallamiento, medida según la norma ASTM D445  |
|    | Factor K-10               | relación de viscosidad cinemática a -10 °C antes y después del cizallamiento, medida según la norma ASTM D445 |
| 10 | KRL                       | rodamiento de rodillos cónicos  |
|    | KV <sub>-10</sub>         | viscosidad cinemática a -10 °C, medida según la norma ASTM D445   |
|    | KV <sub>40</sub>          | viscosidad cinemática a 40 °C, medida según la norma ASTM D445  |
| 15 | KV <sub>100</sub>         | viscosidad cinemática a 100 °C, medida según la norma ASTM D445   |
|    | MA-1                      | macroalcohol de polibutadieno hidrogenado ( $M_n = 2.000$ g/mol)  |
| 20 | MA-2                      | macroalcohol de polibutadieno hidrogenado ( $M_n = 4.750$ g/mol)  |
|    | MM-1                      | macromonómero de polibutadieno hidrogenado con funcionalidad metacrilato ( $M_n = 2.000$ g/mol)               |
|    | MM-2                      | macromonómero de polibutadieno hidrogenado con funcionalidad metacrilato ( $M_n = 4.750$ g/mol)               |
| 25 | $M_n$                     | peso molecular promedio en número   |
|    | $M_w$                     | peso molecular promedio en peso   |
| 30 | NB3020                    | Nexbase ®3020, aceite de base del Grupo III de Neste con una KV <sub>100</sub> de 2,2 cSt                     |
|    | NB3043                    | Nexbase ®3043, aceite de base del Grupo III de Neste con una KV <sub>100</sub> de 4,3 cSt                     |
|    | OEM                       | fabricante original del equipo  |
| 35 | PDI                       | índice de polidispersidad, distribución del peso molecular calculada por medio de $M_w/M_n$                   |
|    | PSSI100                   | índice de estabilidad al cizallamiento permanente (cálculo basado en KV100 antes y después del cizallamiento) |
| 40 | RC9300                    | ADDITIN ® RC9300, paquete DI de Lanxess   |
|    | VI                        | índice de viscosidad, medido según la norma ASTM D2270  |

### *Procedimientos de ensayo*

45 Los polímeros según la invención y los ejemplos comparativos se caracterizaron con respecto a su peso molecular y su PDI.

50 Los pesos moleculares de los polímeros se determinaron por CPG utilizando patrones de polimetilmetacrilato (PMMA) comercialmente disponibles. La determinación se efectúa por cromatografía de permeación en gel con THF como eluyente (caudal: 1 ml/min; volumen inyectado: 100 µl).

55 El peso molecular promedio en número  $M_n$  del macromonómero se determina mediante CPG utilizando patrones de polibutadieno comercialmente disponibles. La determinación se efectúa según la norma DIN 55672-1 por cromatografía de permeación en gel con THF como eluyente.

60 Las composiciones aditivas que incluyen los polímeros según la invención y los ejemplos comparativos se caracterizaron con respecto a su índice de viscosidad (VI) según la norma ASTM D 2270, viscosidad cinemática a -10 °C (KV<sub>-10</sub>), 40 °C (KV<sub>40</sub>) y 100 °C (KV<sub>100</sub>) según la norma ASTM D445.

La estabilidad al cizallamiento se investigó mediante KRL (*Kegelrollenlager*: rodamiento de rodillos cónicos) según la norma DIN51350 - Parte 6 durante 192 h con 1450 rpm a 60 °C.

65 Para mostrar la estabilidad al cizallamiento de las composiciones aditivas, se calculó el PSSI (índice de estabilidad al cizallamiento permanente) según la norma ASTM D 6022-01 (Práctica estándar para el cálculo del índice de estabilidad al cizallamiento permanente).

*Síntesis de macroalcoholes (polibutadieno hidrogenado hidroxilado) MA-1 y MA-2*

El macroalcohol se sintetizó por polimerización aniónica de 1,3-butadieno con butil-litio a 20-45 °C. Al alcanzar el grado deseado de polimerización, la reacción se detuvo mediante la adición de óxido de propileno y el litio se eliminó mediante precipitación con metanol. Subsiguientemente, el polímero se hidrogenó en atmósfera de hidrógeno en presencia de un catalizador de metal noble a una temperatura de hasta 140 °C y una presión de 200 bares. Una vez concluida la hidrogenación, se retiró el catalizador de metal noble y se extrajo el disolvente orgánico a presión reducida. Finalmente, el MA-2 se diluyó con NB3020 hasta un contenido de polímero del 70% en peso. El MA-1 se mantuvo al 100%. La tabla 1 resume los datos de caracterización de MA-1 y MA-2.

Tabla 1: Datos de caracterización de macromonómeros utilizados

|      | M <sub>n</sub> [g/mol] | Nivel de hidrogenación [%] | Funcionalidad OH [%] |
|------|------------------------|----------------------------|----------------------|
| MA-1 | 2.000                  | > 99                       | > 98                 |
| MA-2 | 4.750                  | > 99                       | > 98                 |

*Síntesis de macromonómeros MM-1 y MM-2*

En un aparato agitado de 2 l equipado con agitador de sable, tubo de entrada de aire, termopar con controlador, camisa calefactora, columna que tiene un empaquetamiento aleatorio de espirales de alambre de 3 mm, divisor de vapor, termómetro superior, condensador de reflujo y enfriador de sustrato, se disuelven 1000 g de los macroalcoholes anteriormente descritos en metacrilato de metilo (MMA) mediante agitación a 60 °C. Se añaden a la solución 20 ppm de radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo y 200 ppm de hidroquinona-monometiléter. Después de calentar a reflujo el MMA (temperatura inferior de aproximadamente 110 °C) mientras se hace pasar aire a través del mismo para su estabilización, se eliminan por destilación aproximadamente 20 ml de MMA para un secado azeotrópico. Después de enfriar a 95 °C, se añade LiOCH<sub>3</sub> y la mezcla se calienta de nuevo a reflujo. Después de un tiempo de reacción de aproximadamente 1 hora, la temperatura máxima ha caído a ~64 °C debido a la formación de metanol. El azeótropo de metanol/MMA formado se elimina por destilación de forma constante hasta que se establece de nuevo una temperatura máxima constante de aproximadamente 100 °C. A esta temperatura, la mezcla se deja reaccionar durante una hora más. Para un estudio posterior, la mayor parte del MMA se extrae a presión reducida. Los residuos de catalizador insolubles se eliminan por filtración a presión (filtro de profundidad Seitz T1000).

La tabla 2 resume las cantidades de macroalcohol, MMA y LiOCH<sub>3</sub> utilizadas para la síntesis de los macromonómeros MM-1 y MM-2.

Tabla 2: Cantidades de macroalcoholes, MMA y catalizador para la transesterificación de los macromonómeros

| Macromonómero | Macroalcohol | Cantidad de MMA [g] | Cantidad de LiOCH <sub>3</sub> [g] |
|---------------|--------------|---------------------|------------------------------------|
| MM-1          | MA-1         | 500                 | 1,5                                |
| MM-2          | MA-2         | 450                 | 0,3                                |

*Síntesis de polímeros según la presente invención*

Un aparato con matraz de 4 bocas y sable de vidrio de precisión se carga con la composición monomérica cuya composición se muestra en la tabla 3 y se añade el aceite de polimerización NB3020, de forma que la concentración de monómeros en el aceite sea del 60% en peso. Después de calentar a 115 °C en atmósfera de nitrógeno, se añade una solución al 10% en peso de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo y dodecil-mercaptano en NB3020 dentro de un periodo de tres horas con una velocidad de dosificación constante. La reacción se mantiene a 115 °C y 0,5 y 3,5 horas después del final de la dosificación del iniciador se añade el 0,2% (con respecto a la cantidad total de monómeros) de 2,2-bis(terc-butilperoxi)butano. La mezcla de reacción se agita a 115 °C durante 2 horas adicionales y se diluye a una solución de polímero en aceite al 30% en peso con NB3020 para obtener el VII final.

La tabla 3 muestra las mezclas de reacción utilizadas para preparar los ejemplos de trabajo y comparativos. Los componentes monoméricos sumarán el 100%. La cantidad de iniciador y agente de transferencia de cadena se indica con respecto a la cantidad total de monómeros. La cantidad de monómeros es el 30% en peso del VII final, el 70% restante es aceite de dilución (NB3020), tal como se ha descrito anteriormente en los procedimientos generales utilizados para preparar los polímeros.

Tabla 3: Mezclas de reacción utilizadas para preparar ejemplos de trabajo y ejemplos comparativos

| Ej. | MM-1<br>[% en peso] | MM-2<br>[% en peso] | estireno<br>[% en peso] | AMA C <sub>4</sub><br>[% en peso] | AMA C <sub>1</sub><br>[% en peso] | AMA C <sub>12/14</sub><br>[% en peso] | AMA C <sub>16/18</sub><br>[% en peso] | f <sub>ramif</sub> | Iniciador<br>[%] | CTA<br>[%] | Relación en peso de MM-1<br>con respecto a MM-2 |
|-----|---------------------|---------------------|-------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--------------------|------------------|------------|---|
| 1   | 20,4                | 5,3                 | 0,2                     | 52,2                              | 14,6                              | 7,3                                   | -                                     | 2,04               | 0,40             | 0,47       | 3,85  |
| 2*  | 23,3                | -                   | 0,2                     | 53,8                              | 15,1                              | 7,6                                   | -                                     | 2,04               | 0,40             | 0,73       | -   |
| 3*  | -                   | 41,9                | 0,2                     | 40,7                              | 11,4                              | 5,8                                   | -                                     | 2,04               | 0,40             | 0,51       | -   |
| 4   | 26,0                | 5,0                 | 58,6                    | 10,0                              | 0,2                               | 0,2                                   | -                                     | 2,16               | 0,40             | 0,40       | 5,2   |
| 5*  | 29,0                | -                   | 60,3                    | 10,3                              | 0,2                               | 0,2                                   | -                                     | 2,16               | 0,40             | 0,80       | -   |
| 6*  | -                   | 49,2                | 43,1                    | 7,3                               | 0,2                               | 0,2                                   | -                                     | 2,16               | 0,40             | 0,80       | -   |
| 7   | 25,0                | 5,0                 | 16,5                    | 33,9                              | 15,9                              | 3,7                                   | -                                     | 2,32               | 0,40             | 0,40       | 5,0   |
| 8*  | 27,9                | -                   | 17,0                    | 34,9                              | 16,4                              | 3,8                                   | -                                     | 2,32               | 0,40             | 0,40       | -   |
| 9*  | -                   | 47,9                | 12,3                    | 25,2                              | 11,8                              | 2,8                                   | -                                     | 2,32               | 0,40             | 0,30       | -   |
| 10  | 23,3                | 4,8                 | 60,9                    | 10,6                              | 0,2                               | 0,2                                   | -                                     | 1,87               | 0,40             | 0,95       | 4,85  |
| 11* | 26,0                | -                   | 62,7                    | 10,9                              | 0,2                               | 0,2                                   | -                                     | 1,87               | 0,40             | 0,80       | -   |
| 12* | 25,0                | -                   | 17,7                    | 36,3                              | 17,0                              | 4,0                                   | -                                     | 2,00               | 0,40             | 0,40       | -   |
| 13* | 25,0                | -                   | 0,2                     | 55,0                              | 14,8                              | -                                     | 5,0                                   | 2,20               | 0,18             | 0,10       | -   |
| 14  | 25,0                | 5,0                 | -                       | 50,0                              | 15,0                              | -                                     | 5,0                                   | 2,56               | 0,40             | 1,90       | 5,0   |
| 15  | 20,0                | 5,0                 | -                       | 51,2                              | 16,2                              | 7,6                                   | -                                     | 1,97               | 0,40             | 1,90       | 4,0   |
| 16  | 22,0                | 5,0                 | 15,0                    | 35,4                              | 15,0                              | 3,8                                   | 3,8                                   | 2,08               | 0,40             | 0,40       | 4,4   |
| 17* | 13,0                | 22,0                | 13,0                    | 35,4                              | 12,8                              | 3,8                                   | -                                     | 2,11               | 0,40             | 0,40       | 0,6   |
| 18* | 40,0                | 5,0                 | 15,0                    | 32,4                              | -                                 | 7,6                                   | -                                     | 4,99               | 0,40             | 0,80       | 8,0   |

\*) ejemplos comparativos

Se prepararon siete ejemplos de trabajo que incluyen MM-1 y una pequeña cantidad de MM-2 que están de acuerdo con la invención (ejemplos 1, 4, 7, 10, 14, 15 y 16). Los ejemplos comparativos correspondientes (ejemplos 2, 3, 5, 6, 8, 9, 11, 12 y 13) muestran el mismo grado teórico de ramificación que los ejemplos de trabajo, pero solo se basan o bien en MM-1 o bien en MM-2 y no en una mezcla de ambos macromonómeros. Los ejemplos comparativos 17 y 18 se preparan utilizando ambos macromonómeros MM-1 y MM-2, pero con una cantidad fuera de los intervalos de peso para los componentes (a) y (b) tal como se reivindican en la presente invención.

Para obtener datos comparables de cizallamiento, se prepararon ejemplos de trabajo y los ejemplos comparativos correspondientes de forma que mostraran un peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) comparable. Los valores obtenidos para cada ejemplo y sus índices de polidispersidad (PDI) se indican en la tabla 4.

Tabla 4: Peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) e índices de polidispersidad (PDI) de ejemplos de trabajo y comparativos

| Ejemplo | $M_w$ [g/mol] | PDI  |
|---------|---------------|------|
| 1       | 70.100        | 2,78 |
| 2*      | 73.000        | 3,05 |
| 3*      | 72.600        | 2,25 |
| 4       | 73.700        | 2,92 |
| 5*      | 78.000        | 3,28 |
| 6*      | 74.100        | 2,95 |
| 7       | 125.000       | 3,58 |
| 8*      | 115.000       | 3,61 |
| 9*      | 133.000       | 3,24 |
| 10      | 65.400        | 3,16 |
| 11*     | 66.800        | 2,90 |
| 12*     | 115.000       | 3,51 |
| 13*     | 300.000       | 4,53 |
| 14      | 129.000       | 5,52 |
| 15      | 104.000       | 4,76 |
| 16      | 145.000       | 3,85 |
| 17*     | 136.000       | 3,56 |
| 18*     | 84.200        | 3,64 |

\*) ejemplos comparativos

#### Evaluación de candidatos a mejoradores de VI

Para demostrar el efecto mejorado de los polímeros que comprenden una mezcla de los macromonómeros más largos y más cortos según la invención con respecto a su resistencia al cizallamiento y su solubilidad mejorada después del cizallamiento, se prepararon las correspondientes composiciones aditivas de polímeros en aceite de base y se determinaron las pérdidas por cizallamiento permanentes correspondientes y su solubilidad después del cizallamiento. Los resultados se resumen en la tabla 5.

La pérdida por cizallamiento permanente se determinó con el KRL según la norma DIN51350 - Parte 6 durante 192 h a 1450 rpm a 60 °C. La solubilidad después del cizallamiento se determinó mediante inspección visual. Un primer indicador adicional de solubilidad es la comparación de los valores de KV40 y KV-10 antes y después del cizallamiento. A bajas temperaturas, las partes polares cizalladas del polímero comienzan a asociarse, lo que conduce a valores más altos de KV40 y KV-10 después del cizallamiento en comparación con los valores antes del cizallamiento. A medida que disminuye el peso molecular durante el cizallamiento, generalmente también disminuyen KV100 y KV40 después del cizallamiento. El que se puedan observar valores más altos para KV40 o incluso más pronunciados en KV-10 es un indicador de que la solubilidad del polímero después del cizallamiento se encuentra ya en el límite. Por lo tanto, el factor K40, que se define como la relación de la viscosidad cinemática a 40 °C antes del cizallamiento y la viscosidad cinemática a 40 °C después del cizallamiento, debe ser superior a 1, para tener una solubilidad equilibrada. Lo mismo ocurre con el factor K-10, que se define como la relación de la viscosidad cinemática a -10 °C antes del cizallamiento y la viscosidad cinemática a -10 °C después del cizallamiento.

Todos los polímeros se disolvieron en NB3043 y la velocidad de tratamiento se ajustó para que el KV100 de la formulación fuera 5,5 cSt. Además, se añadió el 0,6% del paquete DI (RC9300) solo para fines de protección del KRL. Los datos de viscosidad cinemática, PSSI100, aspecto visual y factores K de las formulaciones se proporcionan en la tabla 5.

5 El ejemplo comparativo 3, que incluye MM-2 como único macromonomero, tiene buenos factores K40 y K-10 que indican una solubilidad suficiente después del cizallamiento. Sin embargo, el VI es más bajo y el valor de PSSI100 es más alto en comparación con los ejemplos de la invención. Por lo tanto, el uso de un solo macromonomero produce un rendimiento general peor que el uso de una combinación de dos macromonomeros diferentes.

10 Se obtienen resultados similares con los ejemplos comparativos 6 y 9. Además, los ejemplos producen soluciones turbias después del cizallamiento, lo que indica una estabilidad al cizallamiento insuficiente, a pesar de factores K superiores a 1. Esto indica la presencia de productos de degradación insolubles después del cizallamiento. La presencia de estos productos insolubles no contribuye a los valores medidos de KV. Por lo tanto, los valores de KV no reflejan el rendimiento del lubricante en un escenario de aplicación real y no pueden utilizarse para juzgar el rendimiento de los VII.

15 En conclusión, los polímeros basados en MM-2 puro no muestran el equilibrio deseado entre un alto VI y muy buenas estabilidad al cizallamiento y solubilidad después del cizallamiento.

20 Los ejemplos comparativos que incluyen MM-1 como único macromonomero (ejemplos comparativos 2, 5, 8, 11-13) exceden con mucho el rendimiento de las combinaciones basadas en MM-2 en términos de VI y estabilidad al cizallamiento. Sin embargo, su inconveniente se encuentra en la solubilidad después del cizallamiento, como se puede observar en el factor K40 o K-10. Al menos uno de los dos valores es inferior a 1 para los ejemplos basados en MM-1 mencionados. Además, los ejemplos 5 y 13 también son turbios después del cizallamiento, lo que muestra que la solubilidad después del cizallamiento para los polímeros basados en MM-1 no es suficiente.

25 Sorprendentemente, se descubrió que reemplazar una pequeña cantidad de MM-1 por MM-2 mientras se mantiene constante el grado de ramificación conduce a una mejora en la solubilidad después del cizallamiento, mientras que solo influye ligeramente en el rendimiento de VI y de estabilidad al cizallamiento, proporcionando así el sistema mejor equilibrado con respecto al rendimiento general. Los ejemplos de trabajo 1, 4, 7, 10, 14, 15 y 16 muestran altos valores de VI y una estabilidad al cizallamiento excelente comparable a los polímeros basados únicamente en MM-1, pero superan a estos polímeros en términos de solubilidad después del cizallamiento. Por lo tanto, un polímero con una mezcla de MM-1 con una pequeña cantidad de MM-2 proporciona un excelente rendimiento en VI y unas excelentes estabilidad al cizallamiento y solubilidad después del cizallamiento.

30 El ejemplo comparativo 17 tiene una gran cantidad de MM-2, es decir, un 22% en peso, que es superior al límite superior del intervalo del 15% en peso para el componente (b) según la invención. El ejemplo 17 muestra un VI relativamente bajo y un PSSI relativamente alto, lo que muestra que el VI y el comportamiento con respecto al cizallamiento no son tan buenos y equilibrados como en los ejemplos de la invención.

35 El ejemplo comparativo 18 tiene una gran cantidad de MM-1, es decir, el 40% en peso, que es superior al límite superior del intervalo del 35% en peso para el componente (a) según la invención. El ejemplo comparativo 18 muestra un VI bajo y una estabilidad al cizallamiento deficiente.

40 Los ejemplos comparativos muestran que la cantidad de cada monómero debe equilibrarse completamente para cumplir con todos los requisitos de un VII en términos de aumento del VI, estabilidad al cizallamiento y estabilidad a la formación de fragmentos después del cizallamiento.

45

Tabla 5: Rendimiento viscosimétrico y PSSI100 de ejemplos de trabajo y comparativos.

| Ejemplo | Tasa de tratamiento<br>[% en peso] | antes del cizallamiento       |                              |                               |     | después del cizallamiento     |                              |                               |     | Aspecto visual | Factor K40 | Factor K-10 |
|---------|------------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-----|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-----|----------------|------------|-------------|
|         |                                    | KV100<br>[mm <sup>2</sup> /s] | KV40<br>[mm <sup>2</sup> /s] | KV-10<br>[mm <sup>2</sup> /s] | VI  | KV100<br>[mm <sup>2</sup> /s] | KV40<br>[mm <sup>2</sup> /s] | KV-10<br>[mm <sup>2</sup> /s] | VI  |                |            |             |
| 1       | 14,65                              | 5,502                         | 23,40                        | 324,2                         | 186 | 5,092                         | 23,03                        | 317,4                         | 158 | 37,2           | 1,02       | 1,02        |
| 2*      | 15,40                              | 5,496                         | 23,12                        | 312,9                         | 189 | 4,842                         | 25,44                        | 309,1                         | 132 | 59,7           | 0,91       | 1,01        |
| 3*      | 10,15                              | 5,496                         | 24,77                        | 354,8                         | 169 | 4,863                         | 22,55                        | 327,0                         | 144 | 57,8           | 1,10       | 1,09        |
| 4       | 13,85                              | 5,497                         | 23,47                        | 328,9                         | 185 | 5,193                         | 22,93                        | 325,9                         | 167 | 27,7           | 1,02       | 1,01        |
| 5*      | 14,40                              | 5,506                         | 23,17                        | 319,9                         | 189 | 5,224                         | 23,00                        | 322,1                         | 169 | 25,5           | 1,01       | 0,99        |
| 6*      | 8,80                               | 5,498                         | 24,85                        | 360,2                         | 168 | 4,797                         | 22,44                        | 340,5                         | 139 | 63,9           | 1,11       | 1,06        |
| 7       | 15,15                              | 5,501                         | 23,34                        | 328,1                         | 187 | 5,144                         | 22,87                        | 319,8                         | 164 | 32,4           | 1,02       | 1,03        |
| 8*      | 16,75                              | 5,502                         | 23,00                        | 316,7                         | 191 | 5,217                         | 22,93                        | 318,0                         | 169 | 25,9           | 1,00       | 0,99        |
| 9*      | 9,80                               | 5,501                         | 24,56                        | 358,8                         | 172 | 4,838                         | 22,45                        | 340,3                         | 143 | 60,2           | 1,09       | 1,05        |
| 10      | 14,90                              | 5,495                         | 23,45                        | 326,3                         | 185 | 5,259                         | 23,08                        | 319,8                         | 171 | 21,5           | 1,02       | 1,02        |
| 11*     | 15,75                              | 5,501                         | 23,12                        | 315,9                         | 190 | 5,326                         | 23,09                        | 318,2                         | 176 | 15,9           | 1,00       | 0,99        |
| 12*     | 17,70                              | 5,504                         | 22,89                        | 312,5                         | 193 | 5,297                         | 22,95                        | 313,4                         | 175 | 18,8           | 0,99       | 0,99        |
| 13*     | 12,10                              | 5,515                         | 22,43                        | 311,1                         | 200 | 4,706                         | 23,68                        | 304,5                         | 118 | 72,6           | 0,95       | 1,02        |
| 14      | 14,70                              | 5,500                         | 23,37                        | 319,0                         | 186 | 5,000                         | 22,77                        | 311,2                         | 153 | 45,5           | 1,03       | 1,02        |
| 15      | 15,81                              | 5,501                         | 23,30                        | 314,9                         | 187 | 4,857                         | 23,25                        | 306,7                         | 135 | 58,5           | 1,00       | 1,03        |
| 16      | 14,22                              | 5,508                         | 22,99                        | 311,7                         | 192 | 5,182                         | 22,62                        | 308,1                         | 170 | 29,4           | 1,02       | 1,01        |
| 17*     | 12,70                              | 5,502                         | 23,81                        | 326,1                         | 181 | 4,989                         | 22,70                        | 314,5                         | 153 | 46,6           | 1,05       | 1,04        |
| 18*     | 9,58                               | 5,508                         | 24,18                        | 326,2                         | 177 | 4,808                         | 22,14                        | 314,4                         | 139 | 63,2           | 1,09       | 1,04        |

\*) ejemplo comparativo

## REIVINDICACIONES

1. Un polímero de poli((met)acrilato de alquilo) que puede obtenerse mediante polimerización de una composición monomérica que comprende:
- 5 (a) del 5 al 35% en peso de uno o más ésteres de ácido (met)acrílico y un primer polibutadieno hidrogenado hidroxilado que tiene un peso molecular promedio en número de 500 a menos de 3.000 g/mol, con respecto al peso total de la composición monomérica;
- 10 (b) del 1 al 15% en peso de uno o más ésteres de ácido (met)acrílico y un segundo polibutadieno hidrogenado hidroxilado que tiene un peso molecular promedio en número de 3.000 a 10.000 g/mol, con respecto al peso total de la composición monomérica;
- 15 (c) al menos el 4% en peso de uno o más (met)acrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, con respecto al peso total de la composición monomérica,
- en el que el peso total de monómeros (a) y (b) es al menos el 25% en peso, con respecto al peso total de la composición monomérica, y
- 20 en el que el peso total de monómeros (a), (b) y (c) es al menos el 35% en peso, con respecto al peso total de la composición monomérica.
2. El polímero según la reivindicación 1, en el que la relación en peso del componente (a) con respecto al componente (b) es de 1 o superior, preferentemente de 1,5 a 15, de forma más preferida de 2 a 7, de forma incluso más preferida de 3 a 6, de la forma más preferida de 3,5 a 6.
- 25 3. El polímero según la reivindicación 1 o 2, en el que el primer polibutadieno hidrogenado hidroxilado tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 2.750 g/mol, preferentemente de 1.500 a 2.500 g/mol, de forma más preferida de 1.750 a 2.250 g/mol, y el segundo polibutadieno hidrogenado hidroxilado tiene un peso molecular promedio en número de 3.500 a 7.000 g/mol, preferentemente de 4.000 a 6.000 g/mol, de forma más preferida de 4.500 a 5.000 g/mol.
- 30 4. El polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la composición monomérica comprende como componente (a) preferentemente del 15 al 35% en peso, de forma más preferida del 20 al 30% en peso, de uno o más ésteres de ácido (met)acrílico y el primer polibutadieno hidrogenado hidroxilado, con respecto al peso total de la composición monomérica, y como componente (b) preferentemente del 3 al 15% en peso, de forma más preferida del 4 al 10% en peso, de uno o más ésteres de ácido (met)acrílico y el segundo polibutadieno hidrogenado hidroxilado, con respecto al peso total de la composición monomérica.
- 35 5. El polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la composición monomérica comprende como componente (c) una mezcla de uno o más (met)acrilatos de alquilo C<sub>1-4</sub> y uno o más (met)acrilatos de alquilo C<sub>10-15</sub>;
- 40 preferentemente del 1 al 80% en peso de uno o más (met)acrilatos de alquilo C<sub>1-4</sub> y del 0,1 al 15% en peso de uno o más (met)acrilatos de alquilo C<sub>10-18</sub>, con respecto al peso total de la composición monomérica, de forma más preferida del 5 al 70% en peso de uno o más (met)acrilatos de alquilo C<sub>1-4</sub> y del 0,1 al 10% en peso de uno o más (met)acrilatos de alquilo C<sub>10-18</sub>, con respecto al peso total de la composición monomérica,
- 45 de la forma más preferida del 7 al 68% en peso de uno o más (met)acrilatos de alquilo C<sub>1-4</sub> y del 0,2 al 8% en peso de uno o más (met)acrilatos de alquilo C<sub>10-18</sub>, con respecto al peso total de la composición monomérica.
- 50 6. El polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la composición monomérica comprende como componente (d) del 0,1 al 65% en peso, preferentemente del 0,2 al 60% en peso, de uno o más monómeros de estireno que tienen de 8 a 17 átomos de carbono, con respecto al peso total de la composición monomérica.
- 55 7. El polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la composición monomérica comprende
- 60 (a) del 20 al 30% en peso de uno o más ésteres de ácido (met)acrílico y un primer polibutadieno hidrogenado hidroxilado que tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 2.750 g/mol, con respecto al peso total de la composición monomérica;
- (b) del 2 al 10% en peso de uno o más ésteres de ácido (met)acrílico y un segundo polibutadieno hidrogenado hidroxilado que tiene un peso molecular promedio en número de 3.500 a 7.000 g/mol, con respecto al peso total de la composición monomérica;
- 65

(c) del 7 al 68% en peso de uno o más (met)acrilatos de alquilo C<sub>1-4</sub> y del 0,2 al 8% en peso de uno o más (met)acrilatos de alquilo C<sub>10-18</sub>, con respecto al peso total de la composición monomérica, y

5 (d) del 0,2 al 65% en peso de uno o más monómeros de estireno que tienen de 8 a 17 átomos de carbono, con respecto al peso total de la composición monomérica.

10 8. El polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que tiene un peso molecular promedio en peso (M<sub>w</sub>) de 15.000 a 350.000 g/mol, preferentemente de 30.000 a 350.000 g/mol, de forma más preferida de 40.000 a 200.000 g/mol, de la forma más preferida de 60.000 a 150.000 g/mol.

15 9. Un procedimiento para fabricar un polímero de poli((met)acrilato de alquilo), comprendiendo el procedimiento las etapas siguientes:

(a) proporcionar una composición monomérica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 y

(b) iniciar la polimerización por radicales en la composición monomérica.

20 10. Uso del polímero de poli((met)acrilato de alquilo) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 como aditivo para una composición lubricante para mejorar el índice de viscosidad y la resistencia al cizallamiento de la composición lubricante.

11. Una composición que comprende:

25 (a) un aceite de base y

(b) un polímero de poli((met)acrilato de alquilo) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

30 12. La composición según la reivindicación 11, en la que el aceite de base es un aceite de base de polialfaolefina, un aceite de base del Grupo III de API, una mezcla de un aceite de base de polialfaolefina con un aceite de base del Grupo III de API o una mezcla de aceites de base del Grupo III de API.

35 13. La composición según la reivindicación 11 o 12, que comprende del 40 al 80% en peso, preferentemente del 50 al 70% en peso, de aceite de base, y del 20 al 60% en peso, preferentemente del 30 al 50% en peso, del polímero, con respecto al peso total de la composición.

14. Composición según la reivindicación 11 o 12, que comprende del 50 al 99,5% en peso, preferentemente del 65 al 99,5% en peso, de aceite de base, y del 0,5 al 50% en peso, preferentemente del 0,5 al 35% en peso, del polímero, con respecto al peso total de la composición.