

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 802 278**

51 Int. Cl.:

C10M 145/14 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 290/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.08.2017 PCT/EP2017/071498**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.03.2018 WO18041755**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.08.2017 E 17758149 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2020 EP 3507350**

54 Título: **Polímeros peine para mejorar la pérdida por evaporación Noack de formulaciones de aceite de motor**

30 Prioridad:

31.08.2016 EP 16186495

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

18.01.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHÖLLER, KATRIN;
MAIER, STEFAN;
LIPPERT, SARAH y
SCHIMOSSEK, KLAUS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 802 278 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

Polímeros peine para mejorar la pérdida por evaporación Noack de formulaciones de aceite de motor

La presente invención está dirigida a polímeros peine seleccionados que comprenden cantidades especificadas de macromonomero y acrilatos de alquilo, a su preparación, a composiciones lubricantes que comprenden polímeros
5 peine de este tipo y a su uso para la reducción de pérdidas por evaporación Noack de composiciones lubricantes, especialmente de composiciones de aceite de motor (EO).

Pérdidas por evaporación en los aceites lubricantes son una cuestión importante no solo debido a su importancia en cuestiones medioambientales, sino también por su impacto en comportamiento del lubricante y las regulaciones de formulación. En muchas aplicaciones, la pérdida de lubricante debido a la evaporación puede ser significativa. A
10 temperaturas elevadas, los aceites se vuelven más viscosos debido a la evaporación. Componentes volátiles del lubricante pueden perderse por evaporación, lo que resulta en un aumento significativo de la viscosidad y en un aumento adicional de la temperatura debido a una mayor fricción, que a su vez provoca más pérdidas de aceite debido a la evaporación. La volatilidad de los lubricantes se expresa como una medida directa de las pérdidas por evaporación, por ejemplo, medidas por el método Noack (G.W. Stachowiak, A.W. Batchelor, Engineering Tribology, 4ª
15 edición, págs. 37-38, 2013).

A través de los años, se realizaron diversas investigaciones en una correlación de la volatilidad de lubricante a las emisiones del motor y el consumo de aceite. Por lo tanto, se sabe que la reducción de la volatilidad del lubricante debería tener un impacto positivo en estas dos características importantes de rendimiento del motor. Por esta razón, la volatilidad del lubricante se ha convertido y seguirá siendo una especificación importante en los aceites de motor modernos (de Paz, E. y Sneyd, C., "The Thermogravimetric Noack Test: A Precise, Safe and Fast Method for
20 Measuring Lubricant Volatility," Documento Técnico SAE 962035, 1996).

La contribución de la evaporación del aceite de motor para el consumo de aceite se estudió en detalle, ya que es una fuente importante de emisiones de hidrocarburos y de partículas en motores de automoción. Otro efecto negativo provocado por el consumo de aceite en los motores es el aumento de la viscosidad del aceite que a su vez resulta en una disminución de la circulación de aceite y una menor economía de combustible. El consumo de aceite en los motores está directamente relacionado con las propiedades físicas del aceite, tales como la volatilidad y la viscosidad del aceite del motor. La volatilidad gobierna directamente la velocidad de evaporación del aceite de las superficies calientes durante el ciclo del motor. Se cree que el aceite que se evapora del sistema pistón-anillo-camisa contribuye significativamente en el consumo total de aceite (Yilmaz, E., Tian, T., Wong, V. y Heywood, J., "An Experimental and Theoretical Study of the
25 Contribution of Oil Evaporation to Oil Consumption," Documento Técnico SAE 2002-01-2684, 2002).

Esto demuestra la importancia de la volatilidad del aceite del motor en el rendimiento moderno del aceite de motor. Como resultado, una especificación en las formulaciones de aceite de motor establecidas por la Sociedad de Ingenieros Automotrices (SAE), SAE J300, es la definición de una pérdida máxima de evaporación Noack de la formulación (Clasificación de la Viscosidad del Aceite de Motor, J300_201501, Fuels and Lubricants Tc 1 Engine
30 Lubrications, SAE International, 2015).

Noack es un método utilizado frecuentemente para medir la volatilidad del lubricante. Los fabricantes y usuarios de lubricantes reconocen que las condiciones de trabajo de los métodos Noack son representativas de las experimentadas por los aceites en los motores. La volatilidad Noack de un aceite es el peso perdido por el aceite cuando se calienta a 250°C durante 1 hora bajo un flujo de aire constante. Este ensayo, como el motor, expone
35 constantemente el aceite al aire y la temperatura de ensayo es equiparable a la de los anillos de pistón superiores de los motores. El área del anillo del pistón puede ser la vía principal por la cual la volatilidad del petróleo afecta las emisiones y el consumo de petróleo. Esto se debe, en parte, a las altas temperaturas, pero también es el resultado de la proximidad del lubricante a la cámara de combustión y sus válvulas de escape (de Paz, E. y Sneyd, C., "The Thermogravimetric Noack Test: A Precise, Safe and Fast Method for Measuring Lubricant Volatility," Documento Técnico SAE 962035, 1996).

En resumen, es muy importante minimizar la pérdida por evaporación o Noack de lubricantes, especialmente de los lubricantes para motores, con el fin de evitar los efectos del consumo de petróleo tales como la circulación reducida de aceite y la disminución de la economía de combustible y las emisiones ecológicamente problemáticas.

La pérdida por evaporación en aplicaciones de lubricantes se atribuye a las propiedades del aceite base utilizado en una composición lubricante. Dependiendo de los aceites base, se obtienen diferentes valores Noack. Se encontró que al usar aceites de éster con componentes menos volátiles en el lubricante, se obtuvieron valores Noack típicamente más bajos (Hörner, D. (2002), Recent trends in environmentally friendly lubricants. J. Synthetic Lubrication, 18: 327-347).

- Esta bibliografía demuestra que hoy se cree que la pérdida por evaporación de los componentes del aceite base influye en los valores Noack. Por el contrario, se sabe muy poco sobre la contribución que podrían tener los aditivos sólidos en la pérdida por evaporación. Existen solo muy pocas publicaciones que describan la influencia de los aditivos en la pérdida por evaporación en los aceites lubricantes. Bartz (Bartz, W. J. (2000), Influence of viscosity index improver, molecular weight, and base oil on thickening, shear stability, and evaporation losses of multigrade oils. Lubrication Science, 12: 215-237), por ejemplo, describe la influencia de la cantidad de aditivo en la pérdida por evaporación, pero no pudo detectar una correlación sistemática o una gran influencia.
- 5
- 10 En general, hoy se cree que las pérdidas por evaporación en los lubricantes se atribuyen a los aceites base. Típicamente, en una formulación de aceite de motor, el aceite base se selecciona con la volatilidad más baja que se puede obtener al nivel de volatilidad necesario Coon, J. y Loeffler, D., "Routes of crankcase oil loss," Documento Técnico SAE 590009, 1959).
- 15 Sin embargo, cambiar la mezcla de aceite base en una composición lubricante para mejorar la pérdida por evaporación Noack tiene limitaciones, porque los criterios de cómo se seleccionan los aceites base son múltiples y juegan un papel importante otros parámetros, tales como el rendimiento viscométrico, el contenido de azufre, el contenido en compuestos aromáticos o la disponibilidad, así como el precio.
- 20 Hasta ahora no era posible reducir el Noack a un valor mínimo solo optimizando la mezcla de aceite base. Pero a medida que Noack se vuelve cada vez más importante con grados de aceite de motor más bajos (tales como 0W8), se debe encontrar una solución para mejorar el Noack.
- Noack se define como un método para medir la pérdida por evaporación de aceites de motor completamente formulados. Al medir la pérdida por evaporación de componentes individuales, como los mejoradores del índice de viscosidad (VI), se encontró ahora, sorprendentemente, que hay una contribución significativa a la pérdida por evaporación de los componentes individuales además de la mezcla de aceite base utilizada en el lubricante. Más específicamente, se encontró que determinados tipos de mejoradores del VI contribuyen significativamente en la pérdida por evaporación Noack. Esto es inesperado, ya que los mejoradores del VI consisten principalmente en aceite (que es necesario para la manipulación del VI y del cual se sabe que es una fuente de pérdida de evaporación) y un polímero sólido (que no debería contribuir a la pérdida por evaporación Noack).
- 25
- 30 Se ha encontrado ahora, sorprendentemente, que polímeros peine basados en poli((met)acrilato de alquilo) que comprenden una pequeña cantidad de acrilatos de alquilo pueden contribuir a una baja pérdida por evaporación Noack de una composición lubricante.
- La tecnología de polímeros peine en general y su uso como mejorador del índice de viscosidad ya es conocida (documentos US 2008/0194443, US 2010/0190671 y WO 2014/170169), aunque nunca se ha descrito el efecto del polímero que comprende acrilatos como comonómeros en combinación con un bajo Noack de peines en formulaciones lubricantes.
- 35
- Las propiedades lubricantes se mejoran típicamente mediante la adición de aditivos a los aceites lubricantes.
- Las patentes de EE.UU. 5.565.130 y 5.597.871, por ejemplo, describen el uso de polímeros peine que comprenden polibutadieno derivado de macromonómeros como mejoradores del índice de viscosidad. Sin embargo, no se revela efecto alguno sobre la volatilidad Noack.
- 40
- El documento WO 2007/003238 A1 describe polímeros peine solubles en aceite sobre la base de base de macromonómeros basados en poliolefinas, especialmente ésteres metacrílicos basados en polibutadieno y metacrilatos de alquilo C1-C10. Los polímeros peine se pueden utilizar como aditivos para aceites lubricantes, con el fin de mejorar el índice de viscosidad y la estabilidad al cizallamiento. Sin embargo, no se revela efecto alguno sobre la volatilidad Noack.
- 45
- El documento WO 2009/007147 A1 describe el uso de polímeros peine sobre la base de macromonómeros basados en poliolefinas, especialmente ésteres metacrílicos basados en polibutadieno y metacrilatos de alquilo C1-C10 para mejorar el consumo de combustible de los vehículos a motor. Sin embargo, no se revela efecto alguno sobre la volatilidad Noack.
- 50 El documento WO 2010/102903 A1 describe el uso de polímeros peine como aditivos antifatiga para aceites de la transmisión, de motores e hidráulicos. Sin embargo, no se revela efecto alguno sobre la volatilidad Noack.

El documento DE 10 2009 001 447 A1 describe el uso de polímeros peine para mejorar la capacidad de carga de los aceites hidráulicos que tienen un alto índice de viscosidad. Sin embargo, no se revela efecto alguno sobre la volatilidad Noack.

El documento WO 2012/025901 A1 (Total) describe el uso de polímeros peine en lubricantes en combinación con modificadores de fricción particulares. Sin embargo, no se revela efecto alguno sobre la volatilidad Noack.

- 5 Puesto que las propiedades de los lubricantes descritos en la técnica anterior son todavía insatisfactorios en relación con una mejora de la volatilidad Noack, que es el objetivo de la presente invención para proporcionar componentes individuales que contribuyan significativamente en la pérdida por evaporación cuando se añade a un aceite base utilizado en una composición lubricante.

- 10 Sorprendentemente, se ha encontrado que los polímeros peine que comprenden una pequeña cantidad de ésteres de ácido (met)acrílico ácido y un polibutadieno hidrogenado hidroxilado y una pequeña cantidad de acrilatos de alquilo tienen un impacto positivo en la volatilidad Noack de una composición lubricante.

Descripción de la invención.

Por lo tanto, un primer objeto de la presente invención se dirige a polímeros peine basados en poli((met)acrilato de alquilo), que comprenden los siguientes monómeros:

- 15 (a) 10 a 25% en peso de ésteres del ácido (met)acrílico y un polibutadieno hidrogenado hidroxilado;
(b) 0,5% a 11% en peso, preferiblemente 0,5 a 5% en peso de acrilatos de alquilo C₄₋₁₈.

Una primera realización preferida se dirige a los polímeros peine basados en poli((met)acrilato de alquilo), que comprenden los siguientes monómeros:

- 20 (a) 10 a 25% en peso de un éster del ácido (met)acrílico y un polibutadieno hidrogenado hidroxilado;
(b) 0,5% a 11% en peso, preferiblemente 0,5 a 5% en peso de acrilatos de alquilo C₄₋₁₈;
(c) 0% a 1% en peso de metacrilato de metilo;
(d) 55% a 70% en peso de metacrilato de n-butilo;
(e) 5% a 20% en peso de (met)acrilatos de alquilo C₁₀₋₃₀, preferiblemente metacrilatos de alquilo C₁₀₋₁₅, más preferiblemente metacrilatos de alquilo C₁₂₋₁₄; y
25 (f) 0% a 2% en peso de monómeros de estireno.

Una primera realización preferida adicional está dirigida a los polímeros peine basados en poli((met)acrilato de alquilo), que comprenden los siguientes monómeros:

- 30 (a) 13 a 23% en peso de un éster del ácido (met)acrílico y un polibutadieno hidrogenado hidroxilado;
(b) 0,5% a 11% en peso, preferiblemente 0,5 a 5% en peso de acrilatos de alquilo C₄₋₁₈;
(c) 0,1% a 0,3% en peso de metacrilato de metilo;
(d) 55% a 70% en peso de metacrilato de n-butilo;
(e) 5% a 18% en peso de metacrilatos de alquilo C₁₀₋₁₅, preferiblemente metacrilatos de alquilo C₁₂₋₁₄; y
(f) 0,1% a 2% en peso de monómeros de estireno.

Una primera realización preferida adicional está dirigida a los polímeros peine basados en poli((met)acrilato de alquilo), que comprenden los siguientes monómeros:

- 35 (a) 13 a 14% en peso de un éster del ácido (met)acrílico y un polibutadieno hidrogenado hidroxilado;
(b) 0,5% a 5% en peso de acrilatos de alquilo C₄₋₁₈;
(c) 0,1% a 0,3% en peso de metacrilato de metilo;
(d) 63% a 70% en peso de metacrilato de n-butilo;
40 (e) 13% a 18% en peso de metacrilatos de alquilo C₁₀₋₁₅, preferiblemente metacrilatos de alquilo C₁₂₋₁₄;
y
(f) 0,1% a 0,3% en peso de monómeros de estireno.

Una primera realización preferida adicional está dirigida a los polímeros peine basados en poli((met)acrilato de alquilo), que comprenden los siguientes monómeros:

- 45 (a) 13 a 14% en peso de un éster del ácido (met)acrílico y un polibutadieno hidrogenado hidroxilado;
(b) 0,5% a 5% en peso de acrilatos de alquilo C₄₋₁₈;
(c) 0,1% a 0,3% en peso de metacrilato de metilo;
(d) 66% a 70% en peso de metacrilato de n-butilo;
50 (e) 16% a 18% en peso de metacrilatos de alquilo C₁₀₋₁₅, preferiblemente metacrilatos de alquilo C₁₂₋₁₄;
y
(f) 0,1% a 0,3% en peso de monómeros de estireno.

El contenido de cada uno de los componentes (a), (b), (c), (d), (e) y (f) se basa en la composición total del polímero peine basado en poli((met)acrilato de alquilo).

En una realización particular, las proporciones de los componentes (a), (b), (c), (d), (e) y (f) suman 100% en peso.

- 5 El peso molecular medio ponderal M_w de los polímeros peine basados en poli((met)acrilato de alquilo) de acuerdo con la presente invención está preferiblemente en el intervalo de 200.000 a 800.000 g/mol, y más preferiblemente 300.000 a 600.000 g/mol.

Preferiblemente, los polímeros peine basados en poli((met)acrilato de alquilo) de acuerdo con la presente invención tienen un índice de polidispersidad (PDI) M_w/M_n en el intervalo de 1 a 6, más preferiblemente en el intervalo de 3 a 5.

- 10 M_w y M_n se determinan por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) utilizando los patrones de poli(metacrilato de metilo) comercialmente. La determinación se efectúa por cromatografía de permeación en gel con THF como eluyente.

- 15 Un polímero peine en el contexto de esta invención comprende un primer polímero, que también se denomina columna vertebral o cadena principal, y una multitud de otros polímeros a los que se hace referencia como cadenas laterales y están unidos covalentemente a la columna vertebral. En el presente caso, la columna vertebral del polímero peine está formada por los grupos insaturados interconectados de los (met)acrilatos mencionados. Los grupos éster de los ésteres (met)acrílicos, los radicales fenilo de los monómeros de estireno y los sustituyentes de los otros comonómeros polimerizables en los radicales libres forman las cadenas laterales del polímero peine.

El término "acrilato" se refiere a ésteres del ácido acrílico; el término "metacrilato" se refiere a ésteres del ácido metacrílico; y el término "(met)acrilato" se refiere tanto a ésteres del ácido acrílico como a ésteres del ácido metacrílico.

- 20 Los acrilatos de alquilo C_{4-18} para uso de acuerdo con la invención son ésteres del ácido acrílico y alcoholes que tienen 4 a 18 átomos de carbono. La expresión "acrilatos de alquilo C_{4-18} " abarca ésteres acrílicos individuales con un alcohol de una longitud particular, y asimismo mezclas de ésteres acrílicos con alcoholes de diferentes longitudes.

- 25 Los acrilatos de alquilo C_{4-18} adecuados incluyen, por ejemplo, acrilato de butilo, acrilato de pentilo, acrilato de hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de heptilo, acrilato de 2-*terc.*-butilheptilo, acrilato de octilo, acrilato de 3-isopropilheptilo, acrilato de nonilo, acrilato de decilo, acrilato de undecilo, acrilato de 5-metilundecilo, acrilato de dodecilo, acrilato de 2-metildodecilo, acrilato de tridecilo, acrilato de 5-metiltridecilo, acrilato de tetradecilo, acrilato de pentadecilo, acrilato de hexadecilo, acrilato de 2-metilhexadecilo, acrilato de heptadecilo y/o acrilato de octadecilo.

Acrilatos de alquilo C_{4-18} particularmente preferidos son acrilato de butilo y ésteres del ácido acrílico de una mezcla de alcoholes C_{16-18} lineales (acrilato de alquilo C_{16-18}).

- 30 Los (met)acrilatos de alquilo C_{10-30} para uso de acuerdo con la invención son ésteres del ácido (met)acrílico y alcoholes de cadena lineal o ramificados que tienen 10 a 30 átomos de carbono. La expresión "metacrilatos de alquilo C_{10-30} " abarca ésteres (met)acrílicos individuales con un alcohol de una longitud particular, y asimismo mezclas de ésteres (met)acrílicos con alcoholes de diferentes longitudes.

- 35 Metacrilatos de alquilo C_{10-30} adecuados incluyen, por ejemplo, (met)acrilato de 2-butiloctilo, (met)acrilato de 2-hexiloctilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de 2-butildecilo, (met)acrilato de 2-hexildecilo, (met)acrilato de 2-octildecilo, (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, 40 (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 y/o (met)acrilato de eicosiltetracontilo. 45 (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-tetradecilocadecilo, (met)acrilato de 1,2-tetradecil-octadecilo y (met)acrilato de 2-hexadecil-eicosilo.

Los metacrilatos de alquilo C_{10-15} para uso de acuerdo con la invención son ésteres del ácido metacrílico y alcoholes que tienen 10 a 15 átomos de carbono. La expresión "metacrilatos de alquilo C_{10-15} " abarca ésteres metacrílicos

individuales con un alcohol de una longitud particular, y asimismo mezclas de ésteres metacrílicos con alcoholes de diferentes longitudes.

5 Los metacrilatos de alquilo C₁₀₋₁₅ 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 y/o metacrilato de pentadecilo.

Metacrilatos de alquilo C₁₀₋₁₅ particularmente preferidos son ésteres metacrílicos de una mezcla de alcoholes lineales C₁₂₋₁₄ (metacrilato de alquilo C₁₂₋₁₄).

10 El polibutadieno hidrogenado hidroxilado para uso de acuerdo con la invención tiene una masa molar media numérica M_n de 4.000 a 6.000 g/mol, preferiblemente de 4.000 a 5.000 g/mol. Debido a su alta masa molar, a los polibutadienos hidrogenados hidroxilados también se les puede aludir como macroalcoholes en el contexto de esta invención.

La masa molar media numérica M_n se determina por cromatografía de exclusión de tamaño utilizando patrones de polibutadieno disponibles comercialmente. La determinación se efectúa según la Norma DIN 55672-1 por cromatografía de permeación en gel con THF como eluyente.

15 Preferiblemente, el polibutadieno hidrogenado hidroxilado tiene un nivel de hidrogenación de al menos 99%. Una medida alternativa del nivel de hidrogenación que puede determinarse en el copolímero 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 copolímero. Preferiblemente, el copolímero de la invención tiene un índice de yodo de no más de 5 g de yodo por 100 g de copolímero. El índice de yodo se determina mediante el método Wijs de acuerdo con la Norma DIN 53241-1: 1995-05.

Polibutadienos hidrogenados hidroxilados se pueden obtener de acuerdo con el documento GB 2270317.

20 Algunos polibutadienos hidrogenados hidroxilados también están disponibles comercialmente. Los polibutadienos hidrogenados hidroxilados disponibles comercialmente incluyen, por ejemplo, Kraton Liquid® L-1203, un polibutadieno hidrogenado funcionalizado con OH en una medida de aproximadamente 98% en peso (también denominado copolímero de olefina OCP) que tiene aproximadamente 50% de cada uno de 1,2 unidades repetitivas y 1,4 unidades repetitivas, de M_n = 4200 g/mol, de Kraton Polymers GmbH (Eschborn, Alemania). Otro proveedor de alcoholes adecuados basados en polibutadieno hidrogenado es Cray Valley (París), una compañía filial de Total (París), o la Compañía Sartomer (Exton, PA, EE.UU.).

Se da preferencia a polibutadienos hidrogenados monohidroxilados. Más preferiblemente, el polibutadieno hidrogenado hidroxilado es un polibutadieno hidrogenado terminado en hidroxietilo o hidroxipropilo. Se da preferencia particular a los polibutadienos terminados en hidroxipropilo.

30 Estos polibutadienos hidrogenados monohidroxilados se pueden preparar convirtiendo primero monómeros de butadieno mediante polimerización aniónica de polibutadieno. Posteriormente, por reacción de los monómeros de polibutadieno con óxido de etileno u óxido de propileno se puede preparar un polibutadieno funcionalizado con hidroxilo. Este polibutadieno hidroxilado se puede hidrogenar en presencia de un catalizador de metal de transición adecuado.

35 A los ésteres del ácido (met)acrílico para uso de acuerdo con la invención y un polibutadieno hidrogenado hidroxilado descrito también se les alude como macromonómeros en el contexto de esta invención, debido a su alta masa molar.

Los macromonómeros para uso de acuerdo con la invención se pueden preparar 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 reaccionante.

40 Esta transesterificación es ampliamente conocida. Por ejemplo, es posible para este propósito utilizar un sistema catalítico heterogéneo, tal como la 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 de catalizador homogéneo tal como titanato de isopropilo (Ti(OiPr)₄) u óxido de dioctilestaño (Sn(OOct)₂O). La reacción es una reacción en equilibrio. Por lo tanto, el alcohol de bajo peso molecular liberado se separa típicamente, por ejemplo, por destilación.

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

Además, el presente polibutadieno hidrogenado hidroxilado se puede convertir en un éster por reacción con un cloruro de ácido tal como cloruro de (met)acrililo.

Preferiblemente, en las preparaciones arriba detalladas 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 monometil éter.

5 Algunos de los macromonómeros para uso de acuerdo con la invención también están disponibles comercialmente, por ejemplo Kraton Liquid L-1253, que se produce a partir de Kraton Liquid® L-1203 y es un polibutadieno hidrogenado funcionalizado con metacrilato en una medida de aproximadamente 96% en peso, con aproximadamente el 50% de cada una de 1,2 unidades repetitivas y 1,4 unidades repetitivas, de Kraton Polymers GmbH (Eschborn, Alemania). Kraton® L-1253 también se sintetiza de acuerdo con el documento GB 2270317.

10 El copolímero para uso de acuerdo con la invención se puede caracterizar sobre la base de su nivel de ramificación molar ("rama f"). El nivel de ramificación molar se refiere al porcentaje en % en moles de macromonómeros (componente (A)) utilizado, basado en la cantidad molar total de todos los monómeros en la composición monomérica. La cantidad molar de los macromonómeros utilizados se calcula sobre la base de la masa molar media numérica M_n de los macromonómeros. El cálculo del nivel 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 aquí explícitamente.

Los polímeros peine basados en poli((met)acrilato de alquilo) de acuerdo con la invención tienen preferiblemente un grado molar de ramificación f_{rama} de 0,1 a 2 % en moles, más preferiblemente de 0,3 a 1,5% en moles y más preferiblemente de 0,5 a 1,1 % en moles.

20 El grado molar de ramificación f_{rama} se calcula como se describe en el documento US 2010/0190671 A1 en los párrafos [0060] a [0065].

Los polímeros peine basados en poli((met)acrilato de alquilo) de acuerdo con la invención se pueden preparar por polimerización en los radicales libres y por métodos relacionados de polimerización en los radicales libres controlada, por ejemplo ATRP (=polimerización en los radicales por transferencia de átomos) o RAFT (= transferencia de cadena de fragmentación de adición reversible).

25 La polimerización en los radicales libres estándar se detalla, entre otros, en la Enciclopedia de Química Industrial de Ullmann, Sexta Edición. En general, se utiliza un iniciador de la polimerización y, opcionalmente, un agente de transferencia de cadena para este propósito.

30 Iniciadores utilizables incluyen iniciadores azoicos ampliamente conocidos en el campo técnico, tales como AIBN y 1,1-azobisciclohexanocarbonitrilo, y también compuestos peroxi, tales como peróxido de metil etil cetona, peróxido de acetilacetona, peróxido de dilaurilo, per-2-etilhexanoato de terc.-butilo, peróxido de cetona, peroxoato de terc.-butilo, peróxido de metil isobutil cetona, 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, hidropéroxido de cumilo, hidropéroxido de terc.-butilo, peroxidicarbonato de bis(4-terc.-butilciclohexilo), mezclas de dos o más de los compuestos mencionados anteriormente uno con otro, y mezclas de los compuestos mencionados anteriormente con compuestos no especificados que asimismo pueden formar radicales libres. Agentes de transferencia de cadena adecuados son especialmente mercaptanos solubles en aceite, por ejemplo n-dodecil mercaptano o 2-mercaptoetanol, o bien agentes de transferencia de cadena de la clase de los terpenos, por ejemplo terpinoleno.

40 El método ATRP se conoce per se. Se supone que esta es una polimerización en los radicales libres "viva", pero la descripción del mecanismo no pretende restringir. En estos procedimientos, un compuesto de metal de transición se hace reaccionar con un compuesto que tiene un grupo atómico transferible. Esto implica la transferencia del grupo de átomos 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 los grupos etilénicos. Sin embargo, la transferencia del grupo de átomos al compuesto de metal de transición es reversible, por lo que el grupo de átomos se transfiere nuevamente a la cadena de polímero en crecimiento, lo que da como resultado la formación de un sistema de polimerización controlado. Por consiguiente, es posible controlar la formación del polímero, el peso molecular y la distribución del peso molecular.

50 Este régimen de reacción se describe, por ejemplo, por J.-S. Wang et al., J. Am. Chem. Soc. vol. 117, págs. 5614-5615 (1995), por Matyjaszewski, Macromolecules, vol. 28, págs. 7901-7910 (1995). Además, las solicitudes de patente WO 96/30421, WO 97/47661, WO 97/18247, WO 98/40415 y WO 99/10387 describen variantes del ATRP arriba-

dilucidado. Además, los polímeros de la invención también se pueden obtener mediante métodos RAFT, por ejemplo. Este método se describe en detalle, por ejemplo, en los documentos WO 98/01478 y WO 2004/083169.

5 La polimerización se puede realizar bajo presión estándar, presión reducida o presión elevada. La temperatura de polimerización tampoco es crítica. En general, sin embargo, está en el intervalo de -20 a 200°C, preferiblemente de 50 a 150°C y más preferiblemente de 80 a 130°C.

La polimerización se puede realizar con o sin disolvente. El término "disolvente" debe entenderse aquí en un sentido amplio. El disolvente se selecciona de acuerdo con la polaridad de los monómeros utilizados, siendo posible con preferencia utilizar aceite 100N, gasóleo comparativamente ligero y/o hidrocarburos aromáticos, por ejemplo tolueno o xileno.

10 Los polímeros de acuerdo con la presente invención se caracterizan por su contribución a reducir las pérdidas por evaporación Noack de las composiciones lubricantes. También se caracterizan por una excelente estabilidad al cizallamiento, baja viscosidad HTHS en el intervalo efectivo de temperaturas y por un alto índice de viscosidad (baja KV₄₀).

15 Los polímeros peine basados en poli((met)acrilato de alquilo) de acuerdo con la presente invención muestran excelentes valores PSSI (índice de estabilidad al cizallamiento permanente) en aceites base lubricantes, especialmente en aceites base del Grupo III. Preferiblemente, el PSSI de los polímeros peine de acuerdo con la presente invención no es más de 7, incluso más preferiblemente por debajo de 3.

20 La presente invención también se refiere al uso de los polímeros peine basados en poli((met)acrilato de alquilo) descritos anteriormente para la reducción de las pérdidas por evaporación Noack de composiciones lubricantes, especialmente de composiciones de aceite de motor.

La presente invención se refiere, además, a un método para reducir las pérdidas por evaporación Noack de composiciones lubricantes, especialmente de composiciones de aceite de motor, mediante la aplicación de los polímeros peine basados en poli((met)acrilato de alquilo) arriba descritos.

25 Mediante el uso de los polímeros peine basados en poli((met)acrilato de alquilo) de acuerdo con la presente invención, las pérdidas por evaporación Noack de composiciones lubricantes se puede reducir hasta en un 10,8%, basado en una formulación 0W20. Para una formulación más espesa, por ejemplo, 5W30, que habitualmente contiene una mayor cantidad de mejorador de la VI, la reducción sería aún mayor.

30 Los polímeros peine basados en poli((met)acrilato de alquilo) de acuerdo con la presente invención pueden utilizarse, por lo tanto, en todos los grados comunes de aceites de motor que tienen las características de viscosidad definidas en el documento SAE J300.

Un segundo objeto de la presente invención está dirigido a una composición de aditivo, que comprende:

- 35 (A) un aceite base, y
(B) un polímero peine basado en poli(met)acrilato de alquilo, que comprende los siguientes monómeros:
(a) 10 a 25% en peso de ésteres del ácido (met)acrílico y un polibutadieno hidrogenado hidroxilado; y
(b) 0,5% a 11% en peso, preferiblemente 0,5 a 5% en peso, de acrilatos de alquilo C₄₋₁₈.

Un segundo objeto preferido está dirigido a una composición de aditivo, que comprende:

- 40 (A) un aceite base, y
(B) un polímero peine basado en poli((met)acrilato de alquilo), que comprende los siguientes monómeros:
(a) 10 a 25% en peso de un éster de ácido (met)acrílico y un polibutadieno hidrogenado hidroxilado;
(b) 0,5% a 11% en peso de acrilatos de alquilo C₄₋₁₈;
45 (c) 0% a 1% en peso de metacrilato de metilo;
(d) 55% a 70% en peso de metacrilato de n-butilo;
(e) 5% a 20% en peso de metacrilatos de alquilo C₁₀₋₁₅, preferiblemente metacrilatos de alquilo C₁₂₋₁₄; y
(f) 0% a 2% en peso de monómeros de estireno.

Un segundo objeto preferido adicional está dirigido a una composición de aditivo, que comprende:

- (A) un aceite base, y
- (B) un polímero peine basado en poli((met)acrilato de alquilo), que comprende los siguientes monómeros:
 - (a) 13 a 23% en peso de un éster del ácido (met)acrílico y un polibutadieno hidrogenado hidroxilado;
 - (b) 0,5% a 11% en peso de acrilatos de alquilo C₄₋₁₈;
 - (c) 0,1% a 0,3% en peso de metacrilato de metilo;
 - (d) 55% a 70% en peso de metacrilato de n-butilo;
 - (e) 5% a 18% en peso de metacrilatos de alquilo C₁₀₋₁₅, preferiblemente metacrilatos de alquilo C₁₂₋₁₄; y
 - (f) 0,1% a 2% en peso de monómeros de estireno.

Un segundo objeto preferido adicional está dirigido a una composición de aditivo, que comprende:

- (A) un aceite base, y
- (B) un polímero peine basado en poli((met)acrilato de alquilo), que comprende los siguientes monómeros:
 - (a) 13 a 14% en peso de un éster del ácido (met)acrílico y un polibutadieno hidrogenado hidroxilado;
 - (b) 0,5% a 5% en peso de acrilatos de alquilo C₄₋₁₈;
 - (c) 0,1% a 0,3% en peso de metacrilato de metilo;
 - (d) 63% a 70% en peso de metacrilato de n-butilo;
 - (e) 13% a 18% en peso de metacrilatos de alquilo C₁₀₋₁₅, preferiblemente metacrilatos de alquilo C₁₂₋₁₄; y
 - (f) 0,1% a 0,3% en peso de monómeros de estireno.

Un segundo objeto preferido adicional está dirigido a una composición de aditivo, que comprende:

- (A) un aceite base, y
- (B) un polímero peine basado en poli((met)acrilato de alquilo), que comprende los siguientes monómeros:
 - (a) 13 a 14% en peso de un éster del ácido (met)acrílico y un polibutadieno hidrogenado hidroxilado;
 - (b) 0,5% a 5% en peso de acrilatos de alquilo C₄₋₁₈;
 - (c) 0,1% a 0,3% en peso de metacrilato de metilo;
 - (d) 66% a 70% en peso de metacrilato de n-butilo;
 - (e) 16% a 18% en peso de metacrilatos de alquilo C₁₀₋₁₅, preferiblemente metacrilatos de alquilo C₁₂₋₁₄; y
 - (f) 0,1% a 0,3% en peso de monómeros de estireno.

El contenido de cada uno de los componentes (a), (b), (c), (d), (e) y (f) se basa en la composición total del polímero peine basado en poli((met)acrilato de alquilo).

En una realización particular, las proporciones de los componentes (a), (b), (c), (d), (e) y (f) suman 100% en peso.

Las composiciones de aditivo de acuerdo con la presente invención se caracterizan, además, por un alto índice de viscosidad (VI). El VI es al menos 245, preferiblemente está en el intervalo de 245 a 350, más preferiblemente en el intervalo de 250 a 310.

El aceite base a utilizar en la composición de aditivo comprende un aceite de viscosidad lubricante. Aceites de este tipo incluyen aceites naturales y sintéticos, aceites derivados de hidrocrackeo, hidrogenación e hidroacabado, aceites no refinados, refinados, re-refinados o mezclas de los mismos.

El aceite base puede definirse también según se especifica por el Instituto Americano del Petróleo (API) (véase 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 Sub-encabezado 1.3. "Base Stock Categories").

La API define actualmente cinco grupos de materiales base para 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 componentes saturados y azufre que contienen y por sus índices de viscosidad; El Grupo IV son polialfaolefinas; y el Grupo V son todos los demás, incluidos, p. ej., aceites de éster. Los aceites de éster que pueden utilizarse de acuerdo con la presente invención se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en Plastomoll DNA, DIOS y mezclas de los mismos; DIOS es incluso más preferido. La siguiente tabla ilustra estas clasificaciones de API.

| Grupo | Componentes saturados | Contenido de azufre | Índice de viscosidad (VI) |
|-------|--|---------------------|---------------------------|
| I | < 90% | > 0,03% | 80-120 |
| II | al menos 90% | no más de 0,03% | 80-120 |
| III | al menos 90% | no más de 0,03% | al menos 120 |
| IV | Todas las polialfaolefinas (PAO) | | |
| V | Todos los demás no incluidos en los Grupos I, II, III o IV (p. ej. aceites de éster) | | |

5 La viscosidad cinemática a 100°C (KV₁₀₀) de aceites base apolares apropiados, utilizados para preparar una composición de aditivo o composición lubricante de acuerdo con la presente invención está preferiblemente en el intervalo de 3 mm²/s a 10 mm²/s, más preferiblemente en el intervalo de 4 mm²/s a 8 mm²/s, de acuerdo con la Norma ASTM D445.

Aceites base adicionales que pueden utilizarse de acuerdo con la presente invención son aceites base derivados del Grupo II-III de Fischer-Tropsch.

10 Aceites base derivados de Fischer-Tropsch son conocidos en la técnica. Por la expresión "derivados de Fischer-Tropsch" se entiende que un aceite base es, o se deriva de un producto de síntesis de un proceso de Fischer-Tropsch. A un aceite base derivado de Fischer-Tropsch también se le puede aludir como aceite base GTL (gas-a-líquidos). Los aceites base derivados de Fischer-Tropsch adecuados que pueden usarse convenientemente como aceite 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.

15 Especialmente para las formulaciones de aceite de motor se utilizan aceites base del Grupo API III.

La composición de aditivo de la presente invención comprende preferiblemente 60% a 80% en peso de aceite base (componente (A)), preferiblemente de 70% a 75% en peso, basado en el peso total de la composición de aditivo.

Además, se prefiere una composición de aditivo que comprende como componente (A):

- 20 (A1) 54 a 80% en peso, preferiblemente 64 a 75% en peso, de un aceite base seleccionado del grupo que consiste en aceites API Grupo I, aceites Grupo II, aceites Grupo III, aceites Grupo IV y mezclas de los mismos, y
 (A2) 0 a 6% en peso de aceites API Grupo V, preferiblemente sebacato de dioctilo (DIOS), basado en el peso total de la composición de aditivo.

Incluso más preferida es una composición de aditivo, que comprende como componente (A):

- 25 (A1) 54 a 76% en peso, preferiblemente 64 a 71% en peso, de un aceite base seleccionado del grupo que consiste en aceites API Grupo I, aceites Grupo II, aceites Grupo III, aceites Grupo IV y mezclas de los mismos, y
 (A2) 4 a 6% en peso, de aceites API Grupo V, preferiblemente sebacato de dioctilo (DIOS), basado en el peso total de la composición de aditivo.

30 La concentración del polímero peine basado en poli((met)acrilato de alquilo) (componente (B)) en la composición de aditivo está preferiblemente en el intervalo de 20% a 40% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 25% a 30% en peso, basado en el peso total de la composición de aditivo.

Contenidos preferidos adicionales de los componentes (A) y (B) en las composiciones de aditivo de acuerdo con la presente invención son como se detalla en la siguiente tabla:

| Composición de aditivo | Componente (A) [% en peso] | Componente (B) [% en peso] |
|------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| (1) | 60 a 80 | 20 a 40 |
| (2) | (A1) 54 a 80 (A2) 0 a 6 | 20 a 40 |

ES 2 802 278 T3

| | | |
|-----|----------------------------|---------|
| (3) | (A1) 54 a 76 (A2) 4 a 6 | 20 a 40 |
| (4) | 70 a 75 | 25 a 30 |
| (5) | (A1) 64 a 75 (A2) 0 a 6 | 25 a 30 |
| (6) | (A1) 64 a 71 (A2) 4 a 6 | 25 a 30 |

El contenido de cada uno de los componentes (A) y (B) se basa en el peso total de la composición de aditivo.

En una realización particular, las proporciones de los componentes (A) y (B) suman 100% en peso.

5 La presente invención también se refiere a la composición de aditivo arriba descrita, que se caracteriza por su reducida pérdida por evaporación Noack.

Por lo tanto, la presente invención se refiere, además, a la composición de aditivo arriba descrita, que preferiblemente tiene una pérdida por evaporación Noack en el intervalo de 15 a 20%, determinada a 250°C durante 1 hora de acuerdo con CEC L-40B.

10 La presente invención se refiere, además, al uso de las composiciones de aditivo arriba descritas para la reducción de las pérdidas por evaporación Noack de composiciones de aceite lubricante, especialmente de composiciones de aceite de motor. La presente invención se refiere, además, al uso de las composiciones de aditivo arriba descritas como mejoradores del índice de viscosidad (VI) que, al mismo tiempo, reducen las pérdidas por evaporación Noack de las composiciones de aceite lubricante.

15 Al utilizar las composiciones de aditivo de acuerdo con la presente invención, las pérdidas por evaporación Noack se pueden reducir hasta en un 48%, determinado a 250°C durante 1 hora de acuerdo con CEC L-40B.

La presente invención se refiere, además, a un método para reducir las pérdidas por evaporación Noack de composiciones de aceite lubricante, especialmente de composiciones de aceite de motor, aplicando las composiciones de aditivo arriba descritas.

20 Las composiciones de aditivo se definen adicionalmente por una excelente estabilidad al cizallamiento (valores bajos PSSI) y valores bajos de KV₄₀.

Un tercer objeto de la presente invención está dirigido a una composición de aceite lubricante, que comprende:

- (A) 75 a 99,5% en peso de un aceite base;
- (B) 0,5 a 10% en peso de un polímero de peine basado en poli((met)acrilato de alquilo), que comprende los siguientes monómeros:
 - 25 (a) 10 a 25% en peso de ésteres del ácido (met)acrílico y un polibutadieno hidrogenado hidroxilado;
 - (b) 0,5% a 11% en peso, preferiblemente 0,5 a 5% en peso de acrilatos de alquilo C₄₋₁₈; y
- (C) 0 a 15% en peso de uno o más aditivos adicionales.

30 Un tercer objeto preferido de la presente invención está dirigido a una composición de aceite lubricante, que comprende:

- (A) 75 a 99,5% en peso de un aceite base;
- (B) 0,5 a 10% en peso de un polímero peine basado en poli((met)acrilato de alquilo), que comprende los siguientes monómeros:
 - 35 (a) 10 a 25% en peso de un éster de ácido (met)acrílico y un polibutadieno hidrogenado hidroxilado;
 - (b) 0,5% a 11% en peso de acrilatos de alquilo C₄₋₁₈;
 - (c) 0% a 1% en peso de metacrilato de metilo;
 - (d) 55% a 70% en peso de metacrilato de n-butilo;

- (e) 5% a 20% en peso de metacrilatos de alquilo C₁₀₋₁₅, preferiblemente metacrilatos de alquilo C₁₂₋₁₄;
- (f) 0% a 2% en peso de monómeros de estireno; y
- (C) 0 a 15% en peso de uno o más aditivos adicionales.

5 Un tercer objeto preferido adicional de la presente invención está dirigido a una composición de aceite lubricante, que comprende:

- (A) 75 a 99,5% en peso de un aceite base;
- (B) 0,5 a 10% en peso de un polímero peine basado en poli((met)acrilato de alquilo), que comprende los siguientes monómeros:
 - 10 (a) 13 a 23% en peso de un éster del ácido (met)acrílico y un polibutadieno hidrogenado hidroxilado;
 - (b) 0,5% a 11% en peso de acrilatos de alquilo C₄₋₁₈;
 - (c) 0,1% a 0,3% en peso de metacrilato de metilo;
 - (d) 55% a 70% en peso de metacrilato de n-butilo;
 - 15 (e) 5% a 18% en peso de metacrilatos de alquilo C₁₀₋₁₅, preferiblemente metacrilatos de alquilo C₁₂₋₁₄; y
 - (f) 0,1% a 2% en peso de monómeros de estireno;
 - (C) 0 a 15% en peso de uno o más aditivos adicionales.

20 Un tercer objeto preferido adicional de la presente invención está dirigido a una composición de aceite lubricante, que comprende:

- (A) 75 a 99,5% en peso de un aceite base;
- (B) 0,5 a 10% en peso de un polímero peine basado en poli((met)acrilato de alquilo), que comprende los siguientes monómeros:
 - 25 (a) 13 a 14% en peso de un éster del ácido (met)acrílico y un polibutadieno hidrogenado hidroxilado;
 - (b) 0,5% a 5% en peso de acrilatos de alquilo C₄₋₁₈;
 - (c) 0,1% a 0,3% en peso de metacrilato de metilo;
 - (d) 63% a 70% en peso de metacrilato de n-butilo;
 - 30 (e) 13% a 18% en peso de metacrilatos de alquilo C₁₀₋₁₅, preferiblemente metacrilatos de alquilo C₁₂₋₁₄;
 - (f) 0,1% a 0,3% en peso de monómeros de estireno; y
 - (C) 0 a 15% en peso de uno o más aditivos adicionales.

35 Un tercer objeto preferido adicional de la presente invención está dirigido a una composición de aceite lubricante, que comprende:

- (A) 75 a 99,5% en peso de un aceite base;
- (B) 0,5 a 10% en peso de un polímero peine basado en poli((met)acrilato de alquilo), que comprende los siguientes monómeros:
 - 40 (a) 13 a 14% en peso de un éster del ácido (met)acrílico y un polibutadieno hidrogenado hidroxilado;
 - (b) 0,5% a 5% en peso de acrilatos de alquilo C₄₋₁₈;
 - (c) 0,1% a 0,3% en peso de metacrilato de metilo;
 - (d) 66% a 70% en peso de metacrilato de n-butilo;
 - 45 (e) 16% a 18% en peso de metacrilatos de alquilo C₁₀₋₁₅, preferiblemente metacrilatos de alquilo C₁₂₋₁₄; y
 - (f) 0,1% a 0,3% en peso de monómeros de estireno; y
 - (C) 0 a 15% en peso de uno o más aditivos adicionales.

El contenido de cada uno de los componentes (a), (b), (c), (d), (e) y (f) se basa en la composición total del polímero peine basado en poli((met)acrilato de alquilo).

En una realización particular, las proporciones de los componentes (a), (b), (c), (d), (e) y (f) suman 100% en peso.

50 El contenido de cada uno de los componentes (A), (B) y (C) se basa en la composición total de la composición de aceite lubricante.

Las composiciones de aceite lubricante de acuerdo con la presente invención se caracterizan por sus bajas pérdidas por evaporación Noack.

ES 2 802 278 T3

Por lo tanto, la presente invención se refiere, además, a la composición de aceite lubricante arriba descrita, que preferiblemente tiene una pérdida por evaporación Noack de 12,8 a 15,2%, determinada a 250°C durante 1 hora de acuerdo con CEC L-40B.

- 5 Las composiciones de aceite lubricante de acuerdo con la presente invención se caracterizan, además, por sus bajos valores HTHS₁₀₀ y HTHS₈₀, determinados de acuerdo con CEC L-036, y sus bajos valores KV₄₀, determinados de acuerdo con la Norma ASTM D445.

Especialmente, cuando se formula a una HTHS₁₅₀ objetivo dada de 2,6 mPas para una formulación 0W20 de acuerdo con SAE J300, las formulaciones de aceite lubricante de la presente invención muestran valores HTHS₁₀₀ en el intervalo de 4,0 a 5,0 mPas y valores KV₄₀ en el intervalo de 23 a 25 mm²/s.

- 10 La presente invención también se refiere a la composición de aceite descrito arriba descrita, que se caracteriza por su viscosidad aparente reducida en CCS (siglas inglesas de simulador de arranque en frío) a -35°C de acuerdo con la Norma ASTM D 5293.

La composición de aceite lubricante de la presente invención comprende preferiblemente 80 a 99,5% en peso de un aceite base (componente (A)), basado en el peso total de la composición de aceite lubricante.

- 15 Además, se prefiere una composición de aceite lubricante, que comprende como componente (A):
 (A1) 74,25 a 99,45% en peso de un aceite base seleccionado del grupo que consiste en aceites API Grupo I, aceites Grupo II, aceites Grupo III, aceites Grupo IV y mezclas de los mismos, y
 (A2) 0,05 a 0,75% en peso de aceites API Grupo V, preferiblemente sebacato de dioctilo, basado en el peso total de la composición de aceite lubricante.

- 20 La concentración del polímero de poli((met)acrilato de alquilo) (componente (B)) en la composición de aceite lubricante está preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 5% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 2 a 4% en peso, basado en el peso total de la composición de aceite lubricante.

Contenidos preferidos adicionales de los componentes (A), (B) y (C) en las composiciones de aceite lubricante de acuerdo con la presente invención son como se detalla en la siguiente tabla:

| Composición de Aceite Lubricante | Componente (A) [% en peso] | Componente (B) [% en peso] | Componente (C) [% en peso] |
|----------------------------------|--|-------------------------------|-------------------------------|
| (1) | 75 a 99,5 | 0,5 a 10 | 0 a 15 |
| (1a) | (A1) 74,25 a 99,45 (A2) 0,05 a 0,75 | 0,5 a 10 | 0 a 15 |
| (2) | 80 a 99,5 | 0,5 a 5 | 0 a 15 |
| (2a) | (A1) 79,25 a 99,45 (A2) 0,05 a 0,75 | 0,5 a 5 | 0 a 15 |
| (3) | 81 a 98 | 2 a 4 | 0 a 15 |
| (3a) | (A1) 80,25 a 97,95 (A2) 0,05 a 0,75 | 2 a 4 | 0 a 15 |
| (4) | 80 a 96,5 | 0,5 a 10 | 3 a 10 |
| (4a) | (A1) 79,25 a 96,45 (A2) 0,05 a 0,75 | 0,5 a 10 | 3 a 10 |
| (5) | 85 a 96,5 | 0,5 a 5 | 3 a 10 |
| (5a) | (A1) 84,25 a 96,45 (A2) 0,05 a 0,75 | 0,5 a 5 | 3 a 10 |
| (6) | 86 a 95 | 2 a 4 | 3 a 10 |
| (6a) | (A1) 85,25 a 94,95 (A2) 0,05 a 0,75 | 2 a 4 | 3 a 10 |

- 25 En una realización particular, las proporciones de los componentes (A), (B) y (C) suman hasta el 100% en peso.

La composición de aceite lubricante de acuerdo con la invención también puede contener, como componente (C), aditivos adicionales seleccionados del grupo que consiste en mejoradores del VI convencionales, dispersantes,

antiespumantes, detergentes, antioxidantes, depresores del punto de fluidez, aditivos antidesgaste, aditivos de presión extrema, modificadores de fricción, aditivos anticorrosivos, colorantes y mezclas de los mismos.

5 Mejoradores convencionales del VI incluyen copolímeros hidrogenados de estireno-dieno (HSD, documentos US4116 917, US3772196 y US4788316), especialmente a base de butadieno e isopreno, y también copolímeros de olefina (ACO, K. Marsden: "Literature Review of OCP Viscosity Modifiers", Lubrication Science 1 (1988), 265), especialmente del tipo poli(etileno-co-propileno), que a menudo también pueden estar presentes en forma N/O-funcional con acción dispersante, o PAMA, que habitualmente están presentes en forma N-funcional con propiedades aditivas ventajosas (*refuerzos*) como dispersantes, aditivos de protección contra el desgaste y/o modificadores de la fricción (documento DE 1 520 696 de Röhm and Haas, documento WO 2006/007934 de RohMax Additives).

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

15 Dispersantes apropiados incluyen derivados de poli(isobutileno), por ejemplo poli(isobutileno)succinimidas (PIBSIs), incluyendo PIBSIs boradas; y oligómeros de etileno-propileno que tienen funcionalidades N/O. Dispersantes (incluyendo los dispersantes borados) se utilizan preferiblemente en una cantidad de 0 a 5% en peso, en base a la cantidad total de la composición de aceite lubricante.

20 Desespumantes adecuados son aceites de silicona, fluorosilicona aceites, fluoroalquiléteres, etc. El agente desespumante se utiliza preferentemente en una cantidad de 0,005 a 0,1% en peso, basado en la cantidad total de la composición de aceite lubricante.

Los detergentes preferidos incluyen compuestos con contenido en metales, por ejemplo fenolatos; 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 preferiblemente en forma neutra o sobrebasificada.

25 Los detergentes se utilizan preferiblemente en una cantidad de 0,2 a 1% en peso, basado en la cantidad total de la composición de aceite lubricante.

Los antioxidantes adecuados incluyen, por ejemplo, antioxidantes basados en fenol y antioxidantes basados en amina. Los antioxidantes basados en fenol incluyen, por ejemplo, 3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo; 4,4'-metilénbis(2,6-di-terc.-butilfenol); 4,4'-bis(2,6-di-t-butilfenol); 4,4'-bis(2-metil-6-t-butilfenol); 2,2'-metilénbis(4-etil-6-t-butilfenol); 2,2'-metilénbis(4-metil-6-t-butilfenol); 4,4'-butilidénbis(3-metil-6-t-butilfenol); 4,4'-isopropilidénbis(2,6-di-t-butilfenol); 2,2'-metilénbis(4-metil-6-nonilfenol); 2,2'-isobutilidénbis(4,6-dimetilfenol); 2,2'-metilénbis(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); propionato de n-octil-3-(4-hidroxi-3,5-di-t-butilfenilo); propionato de n-octadecil-3-(4-hidroxi-3,5-di-t-butilfenilo); propionato de 2,2'-tio[dietil-bis-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenilo)], etc. De ellos, se prefieren especialmente los antioxidantes basados en bis-fenol y antioxidantes basados en bis-fenol que contiene grupos éster. Los antioxidantes basados en 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, además, 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 ellas, se prefieren las difenilaminas a las naftilaminas, desde el punto de vista del efecto antioxidante de las mismas.

Antioxidantes adecuados pueden seleccionarse adicionalmente del grupo que consiste en compuestos que contienen azufre y fósforo, por ejemplo ditiofosfatos de metales, por ejemplo ditiofosfatos de zinc (ZnDTP), "OOS triésteres" = productos de reacción de ácido ditiofosfórico con dobles enlaces activados de olefinas, ciclopentadieno, norbornadieno, α -pineno, polibuteno, ésteres acrílicos, ésteres maleicos (sin 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; bis(dialquilditiocarbamato)

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

5 Los antioxidantes se utilizan en una cantidad de 0 a 15% en peso, preferiblemente de 0,1 a 10% en peso, más preferiblemente de 0,5 a 5% en peso, basado en la cantidad total de la composición de aceite lubricante.

Los depresores del punto de fluidez incluyen copolímeros de etileno-acetato de vinilo, condensados de parafina-naftaleno clorados, condensados de parafina-fenol clorados, polimetacrilatos, polialquilestirenos, etc. Se prefieren polimetacrilatos que tienen un peso molecular medio en masa de 5.000 a 50.000 g/mol.

10 La cantidad del depresor del punto de fluidez es preferiblemente de 0,1 a 5% en peso, basado en la cantidad total de la composición de aceite lubricante.

15 Los aditivos antidesgaste y de extrema presión preferidos incluyen compuestos con contenido en azufre, tales como ditiocarbamato de zinc, di-alquil C₃₋₁₂-ditiocarbamatos de zinc (ZnDTP), fosfato de zinc, ditiocarbamato de zinc, ditiocarbamato de molibdeno, ditiocarbamato de molibdeno, disulfuros, olefinas sulfuradas, aceites y grasas sulfuradas, ésteres sulfurados, tiocarbonatos, tiocarbamatos, polisulfuros, etc.; compuestos con contenido en fósforo, tales como fosfitos, fosfatos, por ejemplo trialquifosfatos, triarilfosfatos, p. ej., fosfato de tricresilo, mono- y di-alquifosfatos neutralizados con aminas, mono- y dialquil-fosfatos etoxilados, fosfonatos, fosfinas, sales de amina o sales metálicas de los compuestos, etc.; agentes antidesgaste que contienen azufre y fósforo, tales como tiosulfatos, tiosulfatos, tiosulfonatos, sales de aminas o sales metálicas de esos compuestos, etc.

20 El agente antidesgaste puede estar presente en una cantidad de 0 a 3% en peso, preferiblemente de 0,1 a 1,5% en peso, más preferiblemente 0,5 a 0,9% en peso, basado en la cantidad total de la composición de aceite lubricante.

25 Modificadores de fricción utilizados pueden incluir compuestos mecánicamente activos, por ejemplo, disulfuro de molibdeno, grafito (incluyendo grafito fluorado), poli(trifluoroetileno), 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 a través 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 dicarboxílicos etoxilados, ftalatos de dialquilo, metacrilatos, ácidos grasos insaturados, olefinas sulfuradas o compuestos organometálicos, por ejemplo compuestos de molibdeno (ditiocarbamatos de molibdeno y ditiocarbamatos de molibdeno MoDTCs) y combinaciones de los mismos con ZnDTPs, compuestos orgánicos que contienen cobre.

30 Los modificadores de fricción pueden utilizarse en una cantidad de 0 a 6% en peso, preferiblemente de 0,05 a 4% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 2% en peso, basado en la cantidad total de la composición de aceite lubricante.

35 Algunos de los compuestos enumerados anteriormente pueden cumplir múltiples funciones. 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 (aquí: pasivador/desactivador de metales).

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

Preferiblemente, la concentración total del uno o más aditivos (C) es de 0,05% a 15% en peso, más preferiblemente de 3% a 10% en peso, basado en el peso total de la composición de aceite lubricante.

La invención se ha ilustrado mediante los siguientes ejemplos no limitativos.

Parte experimental

45 *Abreviaturas*

| | |
|-----------------------|---|
| AA | acrilato de alquilo |
| AA C ₄ | acrilato de alquilo C ₄ = acrilato de n-butilo |
| AA C _{16/18} | acrilato de alquilo C _{16/18} |
| AMA | metacrilato de alquilo |
| 50 AMA C ₁ | metacrilato de alquilo C ₁ = metacrilato de metilo (MMA) |

ES 2 802 278 T3

| | | |
|----|------------------------|---|
| | AMA C ₄ | metacrilato de alquilo C ₄ = metacrilato de n-butilo |
| | AMA C ₁₂₋₁₅ | metacrilato de alquilo C ₁₂₋₁₅ |
| | DDM | dodecanotiol |
| 5 | DIOS | sebacato de dioctilo (CAS: 122-62-3), aceite base del Grupo V de Sterinerie Debois con una KV ₁₀₀ de 3,2 cSt |
| | GTL 3 | Shell Risella® X 415, aceite base del Grupo V de Shell, basado en tecnología de gas a líquido, con una KV ₁₀₀ de 2,7 cSt |
| | GTL 4 | Shell Risella® X 420, aceite base del Grupo V de Shell, basado en tecnología de gas a líquido, con una KV ₁₀₀ de 4,1 cSt |
| 10 | Aceite Gr III | mezcla de aceite base del Grupo III (NB 3043 y NB 3080 de Neste) con una KV ₁₀₀ de 4,9 cSt |
| | HTHS ₈₀ | viscosidad de alto cizallamiento a alta temperatura a 80°C, medida de acuerdo con CEC L-036 |
| 15 | HTHS ₁₀₀ | viscosidad de alto cizallamiento a alta temperatura a 100°C, medida de acuerdo con CEC L-036 |
| | HTHS ₁₅₀ | viscosidad de alto cizallamiento a alta temperatura a 150°C, medida de acuerdo con CEC L-036 |
| | Hydroseal G232H | aceite mineral de origen del petróleo |
| 20 | KV | viscosidad cinemática medida de acuerdo con la Norma ASTM D445 |
| | KV ₄₀ | viscosidad cinemática a 40°C, medida de acuerdo con la Norma ISO 3104 |
| | KV ₁₀₀ | viscosidad cinemática a 100°C, medida de acuerdo con la Norma ISO 3104 |
| | LMA | metacrilato de laurilo, 73% de C12, 27% de C14, todo lineal |
| | M _n | peso molecular medio numérico |
| | M _w | peso molecular medio ponderal |
| 25 | NB 3020 | Nexbase® 3020, aceite base del Grupo III de Neste con una KV ₁₀₀ de 2,2 cSt |
| | NB 3043 | Nexbase® 3043, aceite base del Grupo III de Neste con una KV ₁₀₀ de 4,3 cSt |
| | OLOA 55501 | Paquete DI para PCMO disponible comercialmente de Oronite |
| | PCMO | Aceites de motor para turismos |
| 30 | PDI | índice de polidispersidad |
| | SMA | metacrilato de estearilo, 33% de C16, 67% de C18, todo lineal |
| | VI | índice de viscosidad, medido de acuerdo con la Norma ISO 2909 |
| | Yubase 3 | aceite base del Grupo III de SK Lubricants con una KV ₁₀₀ de 3,0 cSt |
| | Yubase 4 | aceite base del Grupo III de SK Lubricants con una KV ₁₀₀ de 4,2 cSt |

Métodos de ensayo

35 Los polímeros peine de acuerdo con la presente invención y los ejemplos comparativos se caracterizaron con respecto a su peso molecular y PDI.

Los pesos moleculares se determinaron mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) utilizando el patrones de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) disponibles comercialmente. La determinación se efectúa por cromatografía de permeación en gel con THF como eluyente (caudal: 1 mL/min; volumen inyectado: 100 µl).

40 Las composiciones de aditivos que incluyen los polímeros peine de acuerdo con la presente invención y ejemplos comparativos se caracterizaron con respecto a su índice de viscosidad (VI) de acuerdo con la Norma ASTM D 2270, la viscosidad cinemática a 40°C (KV₄₀) y 100°C (KV₁₀₀) de acuerdo con la Norma ASTM D445 y con respecto a su estabilidad al cizallamiento.

45 Para mostrar la estabilidad al cizallamiento de las composiciones de aditivo, se calculó el PSSI (Índice de estabilidad al cizallamiento permanente) de acuerdo con la Norma ASTM D 6022-01 (Práctica Estándar para el Cálculo del Índice de Estabilidad al Cizallamiento Permanente) en base a los datos medidos de acuerdo con la Norma ASTM D 2603-B (Método de Ensayo Estándar para la Estabilidad al Cizallamiento Sónico de Aceites que Contienen Polímeros).

50 Las composiciones de aceite lubricante, incluyendo los polímeros peine de acuerdo con la presente invención y ejemplos comparativos se caracterizaron con respecto a la viscosidad cinemática a 40°C (KV₄₀) y a 100°C (KV₁₀₀) de acuerdo con la Norma ASTM D445, el índice de viscosidad (VI) de acuerdo con la Norma ASTM D 2270, la viscosidad de alto cizallamiento a alta temperatura a 80°C, 100°C y 150°C de acuerdo con CEC L-036, la pérdida por evaporación Noack a 250°C durante 1 hora de acuerdo con CEC L-40B y la viscosidad aparente en CCS (Simulador de Arranque en Frío) a -35°C de acuerdo con la Norma ASTM D 5293.

Síntesis de un polibutadieno hidrogenado hidroxilado

El macroalcohol preparado era un polibutadieno hidrogenado terminado en hidroxipropilo que tiene una masa molar media $M_n = 4750$ g/mol.

- 5 El macroalcohol se sintetizó mediante una 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 separó mediante precipitación con metanol. Posteriormente, el polímero se hidrogenó bajo una atmósfera de hidrógeno en presencia de un catalizador de metal noble hasta 140°C y una presión de 200 bar. Una vez que terminó la hidrogenación, se separó el catalizador de metal noble y se separó el disolvente orgánico a presión reducida. Finalmente, el aceite base NB 3020 se utilizó para dilución hasta un contenido de polímero del 70% en peso.
- 10 El contenido de vinilo del macroalcohol fue de 61%, el nivel de hidrogenación > 99% y la funcionalidad OH > 98%. Estos valores se determinaron por H-RMN (espectroscopía de resonancia nuclear).

Síntesis de macromonómero (MM)

- 15 En un aparato agitado de 2 L, equipado con agitador de sables, tubo de entrada de aire, termopar con controlador, manto calefactor, columna que tiene una empaquetadura aleatoria de espirales de alambre de 3 mm, divisor de vapor, termómetro superior, condensador de reflujo y enfriador de sustrato, 1000 g del macroalcohol arriba descrito se disuelven en 450 g de metacrilato de metilo (MMA) agitando 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 para la estabilización, se destilan aproximadamente 20 g de MMA para el secado azeotrópico. Después de enfriar a 95°C, se añaden 0,30 g de LiOCH₃ y la mezcla se calienta nuevamente a reflujo. Después de un tiempo de reacción de aproximadamente 1 hora, la temperatura máxima ha descendido a ~ 64°C debido a la formación de metanol. El azeótropo de metanol/MMA formado se destila constantemente hasta que se establezca nuevamente una temperatura máxima constante de aproximadamente 100°C. A esta temperatura, la mezcla se deja reaccionar durante una hora más. Para un tratamiento adicional, la mayor parte del MMA se extrae bajo presión reducida. Los residuos de catalizador insolubles se separan por filtración a presión (filtro de profundidad Seitz T1000). El contenido de NB 3020 "arrastrado" en las síntesis de copolímero descritas más adelante se tuvo en cuenta en consecuencia.
- 20
- 25
- 40

Síntesis de polímeros peine

Proceso P1.1:

- 30 Un aparato de con matraz de 4 bocas y agitador de sables de vidrio de precisión se carga inicialmente con una mezcla de 87,5 g de monómeros de bajo peso molecular y macromonómero cuya composición se muestra en la Tabla 1, y con 58,3 g de una mezcla de aceite de Hydroseal G232H/NB3020/NB3043 = 65,56:15,36:19,09. Después de calentar a 90°C bajo nitrógeno, se añaden 0,2 g de peroxi-2-etil-hexanoato de terc.-butilo y se mantiene la temperatura. Se añaden otros 245,8 g de la mezcla de monómero-aceite y 0,2 g de peroxi-2-etil-hexanoato de terc.-butilo en el espacio de 3 horas. Luego la reacción se mantiene a 90°C durante otras 2 h. Posteriormente, la mezcla de reacción se diluye a 40% de sólidos con NB3043 y 0,2% de peroxi-2-etil-hexanoato de terc.-butilo en el espacio de 3 horas. Luego, la reacción se mantiene a 90°C durante otras 2 h y después de esto se añade otro 0,2% de peroxi-2-etil-hexanoato de terc.-butilo y la mezcla se agita a 90°C durante la noche. Al día siguiente, la mezcla se diluye al 25% de sólidos con NB3043. Se obtienen 700 g de una solución al 25% de polímeros peine en aceite mineral. Los componentes del monómero sumarán hasta 100%. Las cantidades de iniciador y aceite de dilución se dan en relación con la cantidad total de monómeros.
- 35
- 40

Proceso P1.2:

- 45 Polímeros se prepararon por polimerización en los radicales en aceite tal como se describe en el procedimiento de síntesis general del proceso P1.1 anterior con una modificación en la mezcla de aceite. En lugar de Hydroseal G232H/NB3020/NB3043, se utilizó una mezcla de aceites de DIOS/NB3020/NB3043 = 20:6:74 al comienzo de la reacción. La polimerización se realizó a 95°C.

Proceso P2:

Un aparato con matraz de 4 bocas y agitador de sables de vidrio de precisión se carga inicialmente con una mezcla de 87,5 g de monómeros de bajo peso molecular y macromonómero cuya composición se muestra en la Tabla 1, y

ES 2 802 278 T3

- 5 con 41,9 g de una mezcla de aceite de DIOS/NB3020/NB3043 = 41,7:20,6:37,7 (Ejemplos 2-10) o DIOS/NB3020/NB3043 = 41,8:13,4:44,8 (Ejemplos 11-16). Después de calentar a 95°C bajo nitrógeno, se añaden 0,2 g de peroxi-2-etil-hexanoato de terc.-butilo y se mantiene la temperatura. Se añaden otras 87,5 g de mezcla de monómeros y macromonómeros de bajo peso molecular y 0,2 g de peroxi-2-etil-hexanoato de terc.-butilo diluido con 283,1 g de NB3043 en el espacio de 3 horas. Luego, la reacción se mantiene a 95°C y después de una hora y después de otras 3 horas, se añaden 0,35 g de peroxi-2-etil-hexanoato de terc.-butilo y la mezcla se agita a 95°C durante la noche. Al día siguiente, la mezcla se diluye al 25% de sólidos con NB3043. Se obtienen 700 g de una solución al 25% de polímeros peine en aceite mineral.

La Tabla 1 muestra las mezclas de reacción utilizadas para preparar ejemplos de trabajo y ejemplos comparativos.

- 10 Los componentes monoméricos se añaden hasta el 100%. La cantidad de iniciador se da con relación a la cantidad total de monómeros. La cantidad restante (aproximadamente 75%) es aceite de dilución tal como se describe arriba en los procedimientos generales utilizados para preparar los polímeros.

Tabla 1: Mezclas de reacción utilizadas para preparar ejemplos de trabajo y ejemplos comparativos

| Ej. N° | Monómeros (25% de mezcla de reacción) | | | | | | | Iniciador [%] | Tipo de proceso / mezcla de aceite |
|--------|--|----------------|---------------|-----------|------------|------------|--------------|---------------|------------------------------------|
| | MM [%] | AMA C12-15 [%] | AA C16/18 [%] | AA C4 [%] | AMA C1 [%] | AMA C4 [%] | Estireno [%] | | |
| 1*) | 24,0 | 10,12 | - | - | 0,2 | 64,4 | 1,28 | 0,2 | P1.1 |
| 2*) | 23,0 | 10,27 | - | - | 0,2 | 65,25 | 1,28 | 0,2 | P2 |
| 3 | 23,0 | 7,77 | 2,5 | - | 0,2 | 65,25 | 1,28 | 0,2 | P2 |
| 4 | 23,0 | 5,27 | 5,0 | - | 0,2 | 65,25 | 1,28 | 0,2 | P2 |
| 5 | 23,0 | 10,27 | 5,0 | -- | 0,2 | 65,25 | 1,28 | 0,2 | P2 |
| 6 | 23,0 | 5,27 | 10,0 | -- | 0,2 | 65,25 | 1,28 | 0,2 | P2 |
| 7 | 23,0 | 10,27 | -- | 2,50 | 0,2 | 62,75 | 1,28 | 0,2 | P2 |
| 8 | 23,0 | 10,27 | -- | 5,0 | 0,2 | 60,25 | 1,28 | 0,2 | P2 |
| 9 | 23,0 | 10,27 | -- | 10,0 | 0,2 | 55,25 | 1,28 | 0,2 | P2 |
| 10 | 23,0 | 8,37 | 1,9 | 1,9 | 0,2 | 63,35 | 1,28 | 0,2 | P2 |
| 11 | 15,0 | 17,1 | 1,9 | 1,9 | 0,2 | 63,7 | 0,2 | 0,2 | P2 |
| 12*) | 15,0 | 17,1 | -- | -- | 0,2 | 67,5 | 0,2 | 0,2 | P2 |
| 13 | 15,0 | 17,1 | -- | 2,50 | 0,2 | 65,0 | 0,2 | 0,2 | P2 |
| 14 | 15,0 | 17,1 | -- | 5,0 | 0,2 | 62,5 | 0,2 | 0,2 | P2 |
| 15 | 15,0 | 17,1 | -- | 0,5 | 0,2 | 67 | 0,2 | 0,2 | P2 |
| 16 | 15,0 | 17,1 | -- | 1 | 0,2 | 66,5 | 0,2 | 0,2 | P2 |
| 17 | 14,0 | 13,3 | 1,9 | 1,9 | 0,2 | 68,5 | 0,2 | 0,2 | P1.2 |
| 18 | 15,0 | 13,1 | 1,9 | 1,9 | 0,2 | 67,7 | 0,2 | 0,2 | P1.2 |
| 19*) | 23,0 | 10,27 | -- | 15,0 | 0,2 | 50,25 | 1,28 | 0,2 | P2 |
| 20*) | 23,0 | 10,27 | -- | 25,0 | 0,2 | 40,25 | 1,28 | 0,2 | P2 |
| 21 | 15,0 | 17,1 | -- | 10,0 | 0,2 | 57,5 | 0,2 | 0,2 | P2 |
| 22*) | 15,0 | 17,1 | -- | 15,0 | 0,2 | 52,5 | 0,2 | 0,2 | P2 |
| 23*) | 15,0 | 17,1 | -- | 25,0 | 0,2 | 42,5 | 0,2 | 0,2 | P2 |
| 24*) | 23,0 | -- | 15,27 | -- | 0,2 | 60,25 | 1,28 | 0,2 | P2 |

*) ejemplo comparativo

Los **Ejemplos** 1, 2 y 12 son ejemplos comparativos y no comprenden acrilatos de alquilo. Los Ejemplos 3 a 11 y 13 a 18 están de acuerdo con la presente invención y comprenden acrilatos de alquilo dentro de los intervalos definidos.

Las composiciones netas de los polímeros peine resultantes, así como sus característicos pesos moleculares medios ponderales M_w y sus índices de polidispersidad (PDI) se dan en la siguiente Tabla 2. La Tabla 2 muestra además la tasa de conversión de macromonómeros $MM_{conv.}$ y el grado molar de ramificación f_{rama} de los polímeros peine resultantes.

Tabla 2: Composiciones netas de los polímeros peine preparados de acuerdo con la presente invención.

| Ejemplo N° | $MM_{conv.}$ [%] | f_{rama} | Monómeros en composición neta | | | | | | | Resultados GPC | |
|--------------------------|------------------|------------|-------------------------------|----------------|-----------------|-----------|------------|------------|--------------|----------------|------|
| | | | MM [%] | AMA C12-15 [%] | AA C16 / 18 [%] | AA C4 [%] | AMA C1 [%] | AMA C4 [%] | Estireno [%] | M_w [g/mol] | PDI |
| Ejemplo 1 ^{*)} | 92 | 0,96 | 22,51 | 10,32 | -- | -- | 0,20 | 65,66 | 1,31 | 549,000 | 4,26 |
| Ejemplo 2 ^{*)} | 88 | 0,87 | 20,81 | 10,56 | -- | -- | 0,21 | 67,10 | 1,32 | 424,000 | 3,9 |
| Ejemplo 3 | 90 | 0,91 | 21,19 | 7,95 | 2,56 | -- | 0,20 | 66,79 | 1,31 | 325,000 | 3,4 |
| Ejemplo 4 | 91 | 0,93 | 21,37 | 5,38 | 5,11 | -- | 0,20 | 66,63 | 1,31 | 331,000 | 3,4 |
| Ejemplo 5 | 90 | 0,95 | 21,19 | 10,51 | 5,12 | -- | 0,20 | 61,67 | 1,31 | 492,000 | 4,3 |
| Ejemplo 6 | 93 | 1,03 | 21,74 | 5,36 | 10,16 | -- | 0,20 | 61,24 | 1,30 | 501,000 | 4,5 |
| Ejemplo 7 | 89 | 0,91 | 21,00 | 10,54 | -- | 2,56 | 0,20 | 64,38 | 1,31 | 530,000 | 4,9 |
| Ejemplo 8 | 92 | 0,92 | 21,56 | 10,46 | -- | 5,09 | 0,20 | 61,38 | 1,30 | 464,000 | 4,5 |
| Ejemplo 9 | 95 | 1,09 | 22,10 | 10,39 | -- | 10,12 | 0,20 | 55,89 | 1,29 | 304,000 | 5,1 |
| Ejemplo 10 | 90 | 0,93 | 21,19 | 8,57 | 1,94 | 1,94 | 0,20 | 64,84 | 1,31 | 374,000 | 3,5 |
| Ejemplo 11 | 91 | 0,58 | 13,84 | 17,33 | 1,93 | 1,93 | 0,20 | 64,57 | 0,20 | 401,000 | 4,6 |
| Ejemplo 12 ^{*)} | 89 | 0,54 | 13,57 | 17,39 | -- | -- | 0,20 | 68,63 | 0,20 | 253,000 | 3,3 |
| Ejemplo 13 | 89 | 0,56 | 13,57 | 17,39 | -- | 2,54 | 0,20 | 66,09 | 0,20 | 417,000 | 3,9 |
| Ejemplo 14 | 91 | 0,59 | 13,84 | 17,33 | -- | 5,07 | 0,20 | 63,36 | 0,20 | 404,000 | 4,2 |
| Ejemplo 15 | 89 | 0,55 | 13,57 | 17,39 | -- | 0,51 | 0,20 | 68,12 | 0,20 | 497,000 | 4,6 |
| Ejemplo 16 | 89 | 0,55 | 13,57 | 17,39 | -- | 1,02 | 0,20 | 67,62 | 0,20 | 419,000 | 4,3 |
| Ejemplo e 17 | 93 | 0,52 | 13,1 5 | 13,4 3 | 1,92 | 1,92 | 0,20 | 69,18 | 0,20 | 482,000 | 3,59 |
| Ejemplo 18 | 92 | 0,57 | 13,97 | 13,26 | 1,92 | 1,92 | 0,20 | 68,52 | 0,20 | 560,000 | 4,91 |
| Ejemplo 19 ^{*)} | 97 | 1,19 | 22,47 | 10,34 | -- | 15,10 | 0,20 | 50,60 | 1,29 | 201000 | 3,84 |
| Ejemplo 20 ^{*)} | 97 | 1,44 | 22,47 | 10,34 | -- | 25,17 | 0,20 | 40,53 | 1,29 | 145000 | 3,67 |
| Ejemplo 21 | 96 | 0,67 | 14,49 | 17,20 | -- | 10,06 | 0,20 | 57,85 | 0,20 | 231000 | 3,74 |
| Ejemplo 22 ^{*)} | 96 | 0,72 | 14,49 | 17,20 | -- | 15,09 | 0,20 | 52,82 | 0,20 | 222000 | 3,55 |
| Ejemplo 23 ^{*)} | 98 | 0,88 | 14,74 | 17,15 | -- | 25,08 | 0,20 | 42,63 | 0,20 | 196000 | 3,21 |
| Ejemplo 24 ^{*)} | 95 | 1,09 | 22,10 | -- | 15,45 | -- | 0,20 | 60,95 | 1,29 | 251000 | 3,23 |
| *) ejemplo comparativo | | | | | | | | | | | |

10 Los Ejemplos 3 a 7 y 11 a 18 y 21 son ejemplos de la invención y comprenden los acrilatos de alquilo en cantidades como se especifica en la presente invención.

Los Ejemplos 1, 2 y 12 son ejemplos comparativos y no comprenden acrilatos de alquilo.

15 Los Ejemplos 19, 20 y 22-24 son ejemplos comparativos con mayores cantidades de acrilatos de alquilo que están fuera de los intervalos reivindicados.

Evaluación de los candidatos a mejoradores del VI

5 Para demostrar el efecto mejorado de composiciones de aditivos que comprenden polímeros peine basados en poli(metacrilato de alquilo de acuerdo con la presente invención en la pérdida por evaporación Noack, se prepararon composiciones correspondientes de aditivos de polímeros peine en aceite base y las correspondientes pérdidas por evaporación Noack a 250°C se determinaron de acuerdo con CEC L-40B. Los resultados se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3: Pérdidas por evaporación Noack de polímeros en aceite base (= composición de aditivo **A**)

| Aditivo Nº | polímero utilizado | contenido polímero [%] | de acrilato en el polímero neto [% mol] | Aceite A (Grupo III) [%] | Aceite (DIOS) [%] | B NOACK [%] |
|------------|--------------------|------------------------|---|--------------------------|-------------------|-------------|
| A0 | -- | -- | -- | 93,33 | 6,67 | 15,5 |
| A1*) | Ejemplo 1 | 25 | -- | 70,0 (+ 5% de Hydroseal) | - | 29,6 |
| A2*) | Ejemplo 2 | 25 | -- | 70,0 | 5,0 | 20,9 |
| A3 | Ejemplo 3 | 25 | 1,6 | 70,0 | 5,0 | 18,2 |
| A4 | Ejemplo 4 | 25 | 3,1 | 70,0 | 5,0 | 16,2 |
| A5 | Ejemplo 5 | 25 | 3,2 | 70,0 | 5,0 | 16,2 |
| A6 | Ejemplo 6 | 25 | 6,5 | 70,0 | 5,0 | 15,3 |
| A7 | Ejemplo 7 | 25 | 3,8 | 70,0 | 5,0 | 16,3 |
| A8 | Ejemplo 8 | 25 | 7,5 | 70,0 | 5,0 | 15,4 |
| A9 | Ejemplo 9 | 25 | 14,9 | 70,0 | 5,0 | 15,6 |
| A10 | Ejemplo 10 | 25 | 4,0 | 70,0 | 5,0 | 17,1 |
| A11 | Ejemplo 11 | 25 | 3,9 | 70,0 | 5,0 | 16,6 |
| A12*) | Ejemplo 12 | 25 | -- | 70,0 | 5,0 | 21,2 |
| A13 | Ejemplo 13 | 25 | 3,6 | 70,0 | 5,0 | 16,8 |
| A14 | Ejemplo 14 | 25 | 7,1 | 70,0 | 5,0 | 15,3 |
| A15 | Ejemplo 15 | 25 | 0,7 | 70,0 | 5,0 | 20,2 |
| A16 | Ejemplo 16 | 25 | 1,4 | 70,0 | 5,0 | 18,7 |
| A17 | Ejemplo 17 | 25 | 3,7 | 70,0 | 5,0 | 16,0 |
| A18 | Ejemplo 18 | 25 | 3,8 | 70,0 | 5,0 | 15,8 |
| A19*) | Ejemplo 19 | 25 | 22,11 | 70,0 | 5,0 | 14,0 |
| A20*) | Ejemplo 20 | 25 | 36,32 | 70,0 | 5,0 | 14,9 |
| A21 | Ejemplo 21 | 25 | 14,05 | 70,0 | 5,0 | 14,8 |
| A22*) | Ejemplo 22 | 25 | 20,93 | 70,0 | 5,0 | 14,3 |
| A23*) | Ejemplo 23 | 25 | 34,41 | 70,0 | 5,0 | 13,8 |
| A24*) | Ejemplo 24 | 25 | 9,93 | 70,0 | 5,0 | 15,1 |

*) ejemplo comparativo

En la Tabla 3 se muestran composiciones de aditivos que tienen concentraciones de polímero del 25%. Además de A1, siempre se utiliza la misma mezcla de Aceite A y Aceite B en una relación de 14:1.

10

Generalmente, la adición de polímeros de poli(met)acrilato de alquilo a un aceite base conduce a un Noack incrementado. La Tabla 3 muestra que la mezcla de aceite base en sí (composición de aditivo A0) tiene un Noack de 15,5%. La adición de 25% de, p. ej., el Ejemplo 2 (composición de aditivo A2) eleva el Noack a 29,6%.

De la Tabla 3 se puede ver que la pérdida por evaporación Noack de las composiciones de aditivos depende en gran medida de a) el aceite de base utilizado (por favor, véanse A1 y A2) y b) la composición de polímero utilizada, más específicamente la cantidad de acrilato en el polímero (por favor, véanse A3-A11 y A13-A18). Con respecto a a), la influencia del aceite base, la comparación de A1 y A2 demuestra que con la adición de un aceite base con un punto de ebullición más alto, tal como, p. ej., DIOS, la pérdida de evaporación de la composición de aditivo Noack se redujo en un 29% (véase A2 en comparación con A1: A2 muestra un Noack del 20,9% en comparación con el 29,6% de A1. Eso significa una reducción del 29%).

Además, se descubrió que cambiar la composición del polímero mediante la incorporación de unidades de acrilato en el polímero peine conduce sorprendentemente a una reducción adicional de la pérdida por evaporación Noack en un 27% (véanse A2 y A6 o A14). En este caso, se utilizó una cantidad de acrilato de aproximadamente 7 % en moles y el valor de Noack de 15,3 alcanzó aproximadamente el Noack de la mezcla de aceite base puro sin aditivo de polímero (A0). Esto es una indicación de que a esta cantidad de acrilato se minimizó la contribución del polímero a la pérdida de evaporación Noack. Además, se puede ver que cantidades muy pequeñas de acrilatos (1,6 a 3,1 % en moles) dieron como resultado una disminución significativa de Noack en un 13 a 22%. En general, cuanto más acrilato se incorporó en el polímero peine, menor fue la pérdida de evaporación Noack, independientemente del tipo de acrilato utilizado (AA C4 o AA C16/18). La combinación de los efectos a) y b) conduce a una reducción total de Noack hasta en un 48%.

La Tabla 3 también muestra que la adición de más de aproximadamente 10-11% de acrilatos de alquilo no proporciona una mejora adicional significativa de la pérdida por evaporación Noack. Pero la adición de más del 10-11% de acrilatos de alquilo conduce a otros inconvenientes en relación con los parámetros de formulación. Esto se mostrará más abajo en las Tablas 5 y 6.

Para mostrar la estabilidad al cizallamiento de los polímeros peine basados en poli(met)acrilato de alquilo de acuerdo con la presente invención, las composiciones de aditivos A1 a A18 tal como se describe en la Tabla 3 anterior se mezclaron con un aceite de dilución para dar una composición de aditivo que comprende 15% de la composición de aditivo correspondiente. Los valores de PSSI se resumen en la siguiente Tabla 4 junto con los datos de viscosidad cinemática de las composiciones de aditivos.

Tabla 4: Datos que muestran viscosimetría y estabilidad al cizallamiento del 15% de la composición de aditivo de la Tabla 3 que comprende los polímeros peine preparados de acuerdo con la presente invención.

| Producto | Composición de aditivo al 15% en aceite del Grupo III * | | | Composición de aditivo al 15% en el aceite del Grupo III ^{a)} después de 12,5 min de cizallamiento sónico | | | | | |
|--------------------|---|--|---------------------------------------|--|--|---------------------------------------|-----|------------|-----------|
| | Composición de aditivo utilizada | KV ₁₀₀ [mm ² /s] | KV ₄₀ [mm ² /s] | VI | KV ₁₀₀ [mm ² /s] | KV ₄₀ [mm ² /s] | VI | PSSI 100°C | PSSI 40°C |
| A1 ^{**)} | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd |
| A2 ^{**)} | 8,1 | 30,1 | 263 | 8,1 | 30,1 | 262 | 1,6 | 1,5 | |
| A3 | 7,9 | 30,6 | 250 | 7,9 | 30,5 | 248 | 1,6 | 2,0 | |
| A4 | 8,0 | 30,7 | 253 | 7,9 | 30,5 | 250 | 3,5 | 3,5 | |
| A5 | 9,4 | 32,0 | 300 | 9,2 | 31,6 | 295 | 4,2 | 4,1 | |
| A6 | 9,1 | 31,9 | 288 | 8,8 | 34,2 | 281 | 6,4 | 4,8 | |
| A7 | 8,5 | 30,4 | 278 | 8,4 | 30,2 | 276 | 2,2 | 2,6 | |
| A8 | 8,5 | 30,6 | 277 | 8,4 | 30,5 | 275 | 2,2 | 2,2 | |
| A9 | 7,9 | 30,7 | 247 | 7,9 | 30,6 | 245 | 1,7 | 1,2 | |
| A10 | 8,2 | 30,6 | 262 | 8,2 | 30,4 | 261 | 1,2 | 2,8 | |
| A11 | 8,9 | 30,4 | 298 | 8,9 | 30,3 | 296 | 1,7 | 1,6 | |
| A12 ^{**)} | 7,7 | 29,7 | 249 | 7,7 | 29,7 | 248 | 1,1 | 1,4 | |
| A13 | 8,7 | 29,8 | 294 | 8,7 | 29,7 | 293 | 1,1 | 1,6 | |
| A14 | 8,7 | 30,6 | 294 | nd | nd | nd | nd | nd | |
| A15 | 8,9 | 29,7 | 306 | 8,9 | 29,6 | 304 | 2,0 | 2,2 | |

| Producto | Composición de aditivo al 15% en aceite del Grupo III * | | | Composición de aditivo al 15% en el aceite del Grupo III*) después de 12,5 min de cizallamiento sónico | | | | |
|--|---|---------------------------------------|-----|--|---------------------------------------|-----|------------|-----------|
| | KV ₁₀₀ [mm ² /s] | KV ₄₀ [mm ² /s] | VI | KV ₁₀₀ [mm ² /s] | KV ₄₀ [mm ² /s] | VI | PSSI 100°C | PSSI 40°C |
| A16 | 8,7 | 29,8 | 293 | 8,6 | 29,7 | 293 | 0,8 | 2,1 |
| A17 | 8,8 | 29,6 | 302 | 8,7 | 29,5 | 300 | 2,3 | 2,8 |
| A18 | 9,0 | 29,8 | 310 | 8,9 | 29,6 | 308 | 2,4 | 3,2 |
| *) Mezcla de aceite base del Grupo III (NB 3043 y NB 3080 de Neste) con una KV ₁₀₀ de 4,9 cSt | | | | | | | | |
| **) ejemplo comparativo | | | | | | | | |
| nd no determinado | | | | | | | | |

La Tabla 4 muestra que todas las composiciones de aditivos alcanzaron excelentes valores de PSSI a 100°C por debajo de 7; y la mayoría de las composiciones de aditivos lograron valores de PSSI aún más bajos de no más de 3.

5 Además, todas las composiciones de aditivos muestran valores de KV₁₀₀ en el intervalo de 7,9 a 9,4 mm²/s y valores KV₄₀ en el intervalo de 29,6 a 32 mm²/s, es decir, en intervalos muy estrechos.

Como esto se debe a las composiciones que comprenden los ejemplos de trabajo (Ejemplos A3 a A11 y A13 a A18) así como los Ejemplos comparativos (Ejemplos A1, A2 y A12), eso significa que los polímeros peine en general muestran VI muy altos.

10 Se podría demostrar que las características ventajosas ya descritas en el estado de la técnica para los polímeros peine se mantienen con los nuevos polímeros peine descritos en esta memoria, pero se pueden combinar adicionalmente con un Noack mejorado.

Evaluación de mejoradores del VI en formulaciones

15 Para demostrar el efecto de polímeros peine basados en poli(metacrilato) de alquilo de acuerdo con la presente invención en la pérdida por evaporación Noack de composiciones de aceite lubricante, se prepararon diferentes ejemplos de formulación **B** y las correspondientes pérdidas por evaporación Noack a 250°C se determinaron de acuerdo con CEC L -40B. Las formulaciones B se prepararon añadiendo los aditivos A1-A24 tal como se describe en la Tabla 3 anterior.

20 Tabla 5: formulaciones de aceite de motor 0W20 **B** sin paquete DI en Yubase 4 como aceite base

| Parámetro | B1 ¹⁾ | B2 ¹⁾ | B3 | B4 | B5 | B6 | B7 | B8 | B9 |
|---|------------------|------------------|--------------|--------------|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Aditivo utilizado | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 | A6 | A7 | A8 | A9 |
| Contenido en aditivo [%] | 12,5 | 12,8 | 12,5 | 14,0 | nd | 12,5 | 12,6 | 12,6 | 14,4 |
| KV ₁₀₀ [mm ² /s] | 7,29 | 6,74 | 7,58 | 6,92 | nd | 7,63 | 7,00 | 6,98 | 6,91 |
| KV₄₀ [mm ² /s] | 23,82 | 23,78 | 24,91 | 24,79 | nd | 25,31 | 23,82 | 23,97 | 24,97 |
| VI | 303 | 268 | 303 | 265 | nd | 300 | 285 | 281 | 262 |
| CCS-35 [mPas] | -- | 3257 | 3324 | 3130 | nd | 3314 | -- | 3164 | 3107 |
| Noack [%] | 15,4 | 14,6 | 14,4 | 14,6 | nd | 14,1 | 14,3 | 14,1 | 14,2 |
| HTHS ₈₀ [mPas] | 6,37 | 6,51 | 6,61 | 6,68 | nd | 6,69 | 6,37 | 6,41 | 6,71 |
| HTHS₁₀₀ [mPas] | 4,44 | 4,50 | 4,75 | 4,69 | nd | 4,80 | 4,50 | 4,58 | 4,77 |

ES 2 802 278 T3

| | | | | | | | | | |
|--|-------------------------|-------------------------|--------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------|--------------|--------------|
| HTHS ₁₅₀ [mPas] | 2,62 | 2,59 | 2,61 | 2,63 | nd | 2,59 | 2,60 | 2,59 | 2,61 |
| Parámetro | B10 | B11 | B12*) | B13 | B14 | B15 | B16 | B17 | B18 |
| Aditivo utilizado | A10 | A11 | A12 | A13 | A14 | A15 | A16 | A17 | A18 |
| Contenido en aditivo [%] | 13,2 | 12,6 | 15,0 | 12,6 | 12,5 | 12,4 | 12,6 | 12,0 | 12,0 |
| KV ₁₀₀ [mm ² /s] | 6,85 | 7,14 | 6,92 | 7,02 | 7,01 | 7,09 | 6,96 | 6,85 | 7,05 |
| KV₄₀ [mm ² /s] | 24,26 | 23,83 | 24,52 | 23,48 | 23,56 | 23,27 | 23,40 | 23,09 | 23,15 |
| VI | 268 | 294 | 269 | 292 | 290 | 300 | 289 | 287 | 289 |
| CCS-35 [mPas] | 3076 | 3196 | 3041 | 2986 | 3003 | 2992 | 2988 | 3007 | 3013 |
| Noack [%] | 14,6 | 14,1 | 14,6 | 14,5 | 14,2 | 14,3 | 14,3 | 14,1 | 14,2 |
| HTHS ₈₀ [mPas] | 6,54 | 6,18 | 6,55 | 6,15 | 6,17 | 6,06 | 6,13 | 6,01 | 6,00 |
| HTHS₁₀₀ [mPas] | 4,58 | 4,57 | 4,79 | 4,45 | 4,51 | 4,30 | 4,38 | 4,28 | 4,24 |
| HTHS ₁₅₀ [mPas] | 2,62 | 2,58 | 2,63 | 2,61 | 2,58 | 2,58 | 2,58 | 2,60 | 2,58 |
| Parámetro | B19^{*)} | B20^{*)} | B21 | B22^{*)} | B23^{*)} | B24^{*)} | | | |
| Aditivo utilizado | A19 | A20 | A21 | A22 | A23 | A24 | | | |
| Contenido en aditivo [%] | 16,0 | 18,0 | 15,2 | 15,2 | 16,7 | 15,0 | | | |
| KV ₁₀₀ [mm ² /s] | 6,95 | 6,99 | 7,04 | 7,02 | 7,07 | 7,25 | | | |
| KV₄₀ [mm ² /s] | 26,24 | 27,54 | 25,34 | 25,35 | 26,33 | 27,36 | | | |
| VI | 247 | 233 | 265 | 263 | 253 | 250 | | | |
| CCS-35 [mPas] | 3273 | 3393 | 3126 | 3108 | 3188 | 3409 | | | |
| Noack [%] | 13,8 | 14,2 | 14,0 | 13,9 | 13,9 | 14,0 | | | |
| HTHS ₈₀ [mPas] | 7,12 | 7,56 | 6,96 | 6,98 | 7,30 | 7,30 | | | |
| HTHS₁₀₀ [mPas] | 5,07 | 5,26 | 5,03 | 5,05 | 5,18 | 5,12 | | | |
| HTHS ₁₅₀ [mPas] | 2,60 | 2,60 | 2,62 | 2,63 | 2,59 | 2,65 | | | |
| *) ejemplo comparativo nd no determinado | | | | | | | | | |

5 Formulaciones con Yubase 4 como aceite base se prepararon utilizando objetivos de formulación 0W20 de acuerdo con SAE J300; es decir, se formuló en una HTHS₁₅₀ objetivo de 2,6 mPas. El contenido de aditivo resultante estaba típicamente entre 12-15%. Se midieron las propiedades características de formulación de EO (KV₄₀, KV₁₀₀, CCS, HTHS₁₀₀, HTHS₈₀) y se resumen en la Tabla 5. Comparando los ejemplos comparativos B1, B2 y B12 con los ejemplos de trabajo mostrados en la Tabla 5, se puede ver una clara disminución en Noack de 15,4% (B1) y 14,6% en el caso de B2 o B12, a 14,6 a 14,1% (B3 a B11 y B13 a B18). También se puede ver que la pérdida por evaporación Noack de las formulaciones de aceite de motor depende en gran medida de a) la mezcla de aceite base utilizada en la

composición de aditivo (por favor, véanse B1 y B2) y b) la composición de polímero utilizada en la composición de aditivo, más específicamente la cantidad de acrilato en el polímero (por favor, véanse B3 a B11 y B13 a B18).

- 5 Utilizando aceites base con un punto de ebullición más alto en la composición de aditivo, tal como, p. ej., DIOS, la pérdida por evaporación Noack de la formulación de aceite de motor se redujo en un 5,2% (véanse B1 y B2). Además, se descubrió que cambiar la composición de polímero en la composición de aditivo mediante la incorporación de unidades de acrilato en el polímero peine conduce sorprendentemente a una reducción adicional de la pérdida por evaporación Noack en un 3,4% (véanse B2 y B6, B8, B11 o B17). Adicionalmente, ya cantidades muy pequeñas de acrilatos (< 4 % en moles) en la composición de aditivos dieron como resultado una disminución significativa de Noack
- 10 en la formulación de aceite de motor de 2,1 a 3,4%. En general, cuanto más acrilato se incorporó en el polímero peine, menor fue la pérdida por evaporación Noack de la formulación del aceite del motor. La combinación de los efectos a) y b) conduce a una reducción total de Noack en 8,4%.

Tabla 6: Resumen de resultados y conclusiones

| Formulación N° | Monómeros en composición neta | | | | Detalles de formulación | | | | | | | |
|----------------|-------------------------------|----------------|-----------------------|-------------------|-------------------------|--|----------------------------------|-----------|-----|---------------------------------------|---------------------------|----------------------------|
| | Polímero utilizado | MM [% en peso] | AA C16/18 [% en peso] | AA C4 [% en peso] | Suma AA [% en peso] | de acrilato en el polímero en neto [% mol] | Contenido en aditivo [% en peso] | Noack [%] | VI | KV ₄₀ [mm ² /s] | HTHS ₈₀ [mPas] | HTHS ₁₀₀ [mPas] |
| B1*) | Ej. 1 | 22,51 | -- | -- | 0 | 0 | 12,5 | 15,4 | 303 | 23,82 | 6,37 | 4,44 |
| B2*) | Ej. 2 | 20,81 | -- | -- | 0 | 0 | 12,8 | 14,6 | 268 | 23,78 | 6,51 | 4,50 |
| B3 | Ej. 3 | 21,19 | 2,56 | -- | 2,56 | 1,6 | 12,5 | 14,4 | 303 | 24,91 | 6,61 | 4,75 |
| B10 | Ej. 10 | 21,19 | 1,94 | 1,94 | 3,88 | 4,0 | 13,2 | 14,6 | 268 | 24,26 | 6,54 | 4,58 |
| B4 | Ej. 4 | 21,37 | 5,11 | -- | 5,11 | 3,1 | 14,0 | 14,6 | 265 | 24,79 | 6,68 | 4,69 |
| B5 | Ej. 5 | 21,19 | 5,12 | -- | 5,12 | 3,2 | nd | nd | nd | nd | nd | nd |
| B6 | Ej. 6 | 21,74 | 10,16 | -- | 10,16 | 6,5 | 12,5 | 14,1 | 300 | 25,31 | 6,69 | 4,80 |
| B24*) | Ej. 24 | 22,10 | 15,45 | -- | 15,45 | 9,9 | 15,0 | 14,0 | 250 | 27,36 | 7,30 | 5,12 |
| B7 | Ej. 7 | 21,00 | -- | 2,56 | 2,56 | 3,8 | 12,6 | 14,3 | 285 | 23,82 | 6,37 | 4,50 |
| B8 | Ej. 8 | 21,56 | -- | 5,09 | 5,09 | 7,5 | 12,6 | 14,1 | 281 | 23,97 | 6,41 | 4,58 |
| B9 | Ej. 9 | 22,10 | -- | 10,12 | 10,12 | 14,9 | 14,4 | 14,2 | 262 | 24,97 | 6,71 | 4,77 |
| B19*) | Ej. 19 | 22,47 | -- | 15,10 | 15,10 | 22,1 | 16,0 | 13,8 | 247 | 26,24 | 7,12 | 5,07 |
| B20*) | Ej. 20 | 22,47 | -- | 25,17 | 25,17 | 36,3 | 18,0 | 14,2 | 233 | 27,54 | 7,56 | 5,26 |
| B12*) | Ej. 12 | 13,57 | -- | -- | 0 | 0 | 15,0 | 14,6 | 269 | 24,52 | 6,55 | 4,79 |
| B15 | Ej. 15 | 13,57 | -- | 0,51 | 0,51 | 0,7 | 12,4 | 14,3 | 300 | 23,27 | 6,06 | 4,30 |
| B16 | Ej. 16 | 13,57 | -- | 1,02 | 1,02 | 1,4 | 12,6 | 14,3 | 289 | 23,40 | 6,13 | 4,38 |
| B13 | Ej. 13 | 13,57 | -- | 2,54 | 2,54 | 3,6 | 12,6 | 14,5 | 292 | 23,48 | 6,15 | 4,45 |
| B17 | Ej. 17 | 13,15 | 1,92 | 1,92 | 3,84 | 3,7 | 12,0 | 14,1 | 287 | 23,09 | 6,01 | 4,28 |
| B18 | Ej. 18 | 13,97 | 1,92 | 1,92 | 3,84 | 3,8 | 12,0 | 14,2 | 299 | 23,15 | 6,00 | 4,24 |
| B11 | Ej. 11 | 13,84 | 1,93 | 1,93 | 3,86 | 3,9 | 12,6 | 14,1 | 294 | 23,83 | 6,18 | 4,57 |
| B14 | Ej. 14 | 13,84 | -- | 5,07 | 5,07 | 7,1 | 12,5 | 14,2 | 290 | 23,56 | 6,17 | 4,51 |

| Formulación Nº | Polímero utilizado | Monómeros en composición neta | | | | Detalles de formulación | | | | | | |
|-------------------|-----------------------|----------------------------------|--------------------------------|-------------------------|---------------------------------|---|--|--------------|-----|--|------------------------------|-------------------------------|
| | | MM [% en peso] | AA C16/18 [% en peso] | AA C4 [% en peso] | Suma de AA [% en peso] | acrilato en el polímero neto [% mol] | Contenido en aditivo [% en peso] | Noack [%] | VI | KV ₄₀ [mm ² /s] | HTHS ₈₀ [mPas] | HTHS ₁₀₀ [mPas] |
| B21*) | Ej. 21 | 14,49 | -- | 10,06 | 10,06 | 14,1 | 15,2 | 14,0 | 265 | 25,34 | 6,96 | 5,03 |
| B22*) | Ej. 22 | 14,49 | -- | 15,09 | 15,09 | 20,9 | 15,2 | 13,9 | 263 | 25,35 | 6,98 | 5,05 |
| B23*) | Ej. 23 | 14,74 | -- | 25,08 | 25,08 | 34,4 | 16,7 | 13,9 | 253 | 26,33 | 7,30 | 5,18 |

*) ejemplo comparativo
nd: no determinado

La Tabla 6 es una tabla de resumen que muestra determinados datos como ya se presentaron en las Tablas 2-5 anteriores. Allí se enumeran las formulaciones **B** por su contenido creciente de acrilato y los detalles de formulación resultantes.

5 Se puede ver que un contenido incrementado de acrilato influye negativamente en el rendimiento de la formulación. En todos los casos, el VI está disminuyendo con un contenido de acrilato muy alto superior al 11% en peso. La HTHS₈₀ y HTHS₁₀₀, así como la KV₄₀ están aumentando y la tasa de tratamiento se está volviendo muy alta. Al mismo tiempo, Noack se mantiene más o menos constante y ya no mejora significativamente.

10 Del documento US 2010/0190671 se sabe que son necesarios valores bajos de KV₄₀, HTHS₈₀ y HTHS₁₀₀ para lograr una buena economía de combustible (véase la página 1, párrafo [0005] del documento US 2010/0190671). Eso significa que las formulaciones de aceite lubricante de acuerdo con la presente invención también se pueden utilizar para disminuir el consumo de combustible.

Tabla 7: Formulación de aceite de motor 0W 8 con paquete DI en Yubase 3 como aceite base (Ejemplos de Formulación **C**)

15

| Producto | C1 | C2 |
|---|--------------|--------------|
| Composición de aditivo A1 [%] | 2,5 | |
| Composición de aditivo A8 [%] | | 3 |
| OLOA 55501 | 8,9 | 8,9 |
| Yubase 3 | 88,6 | 88,1 |
| Suma | 100 | 100 |
| Ensayos | | |
| KV ₁₀₀ [mm ² /s] | 4,44 | 4,50 |
| KV₄₀ [mm²/s] | 17,24 | 17,56 |
| VI | 183 | 183 |
| CCS-35 [mPas] | 1825 | 1796 |
| Noack [%] | 36,6 | 36,2 |
| HTHS ₈₀ [mPas] | 4,81 | 4,90 |
| HTHS₁₀₀ [mPas] | 3,29 | 3,45 |
| HTHS ₅₀ [mPas] | 1,69 | 1,72 |

20 Formulaciones con Yubase 3 como aceite base y OLOA 55501 como paquete DI se prepararon utilizando objetivos de formulación de 0W8 de acuerdo con SAE J300; es decir, se formuló en una HTHS₁₅₀ objetivo de 1,7 mPas. El contenido de aditivo resultante era típicamente entre 2,5 y 3%. Se midieron las propiedades características de formulación de aceite de motor (KV₄₀, KV₁₀₀, CCS, HTHS₁₀₀, HTHS₈₀) y se resumen en la Tabla 7.

Se descubrió que cambiar la composición de aceite base y la composición de polímero en la composición de aditivo incorporando unidades de acrilato conduce, sorprendentemente, a una reducción de la pérdida por evaporación Noack en un 1,1% (véanse C1 y C2).

ES 2 802 278 T3

Tabla 8: Formulación de aceite de motor 0W 20 con paquete DI en diferentes mezclas de aceite base (Ejemplos de Formulación **D**)

| Producto [%] | D1 | D2 | D3 | D4 | D5 | D6 | D7 | D8 |
|---|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| composición de aditivo A1 | 9,7 | | | 8,3 | | | | |
| composición de aditivo A8 | | 10,4 | 10,5 | | 8,2 | | 8,5 | |
| composición de aditivo A7 | | | | | | 8,3 | | 8,5 |
| OLOA 55501 | 8,9 | 8,9 | 8,9 | 8,9 | 8,9 | 8,9 | 8,9 | 8,9 |
| Mezcla de Aceite Base 1* | 81,4 | 80,7 | | | | | | |
| Mezcla de Aceite Base 2* | | | 80,6 | | | | | |
| Mezcla de Aceite Base 3* | | | | 82,8 | 82,9 | 82,8 | | |
| Mezcla de Aceite Base 4* | | | | | | | 82,6 | 82,6 |
| Suma | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Ensayos | | | | | | | | |
| KV ₁₀₀ [mm ² /s] | 7,22 | 7,22 | 7,16 | 7,51 | 7,24 | 7,29 | 7,25 | 7,29 |
| KV₄₀ [mm ² /s] | 27,09 | 27,72 | 27,07 | 28,82 | 28,77 | 28,63 | 28,43 | 28,27 |
| VI | 252 | 244 | 249 | 247 | 233 | 238 | 237 | 242 |
| CCS-35 [mPas] | 3081 | 3161 | 3015 | 4508 | 4559 | 4599 | 4383 | 4425 |
| Noack [%] | 14,3 | 12,8 | 14,3 | 15,7 | 14,0 | 14,3 | 15,4 | 15,2 |
| HTHS ₈₀ [mPas] | 6,92 | 7,03 | 6,94 | 7,20 | 7,24 | 7,25 | 7,20 | 7,17 |
| HTHS₁₀₀ [mPas] | 4,72 | 4,88 | 4,82 | 4,95 | 5,02 | 4,95 | 5,00 | 4,92 |
| HTHS ₁₅₀ [mPas] | 2,60 | 2,65 | 2,60 | 2,62 | 2,61 | 2,60 | 2,57 | 2,60 |
| * Mezcla de Aceite Base 1 = 5% de GTL3 + 95% de GTL 4 * Mezcla de Aceite Base 2 = 10% de GTL3 + 90% de GTL4 * Mezcla de Aceite Base 3 = 5% de Yubase 3 + 95% de Yubase 4 * Mezcla de Aceite Base 4 = 10% de Yubase 3 + 90% de Yubase 4 | | | | | | | | |

- 5 Formulaciones con mezclas de GTL3 y GTL4, así como con mezclas de Yubase 3 y Yubase 4 como aceites base y OLOA 55501 como paquete DI se prepararon utilizando objetivos de formulación 0W20 de acuerdo con SAE J300; es decir, se formuló en una HTHS₁₅₀ objetivo de 2,6 mPas. El contenido en aditivo resultante era típicamente entre 8,2 y 10,5% en peso. Se midieron las propiedades características de la formulación de aceite de motor (KV₄₀, KV₁₀₀, CCS, HTHS₁₀₀, HTHS₈₀) y se resumen en la Tabla 8. Se descubrió que cambiar la composición de aceite base y la
- 10 composición de polímero en la composición de aditivo incorporando unidades de acrilato (A8) conduce, sorprendentemente, a una reducción de la pérdida por evaporación Noack en un 10,5% (véanse D1 y D2) con GTL3 y GTL4 como mezcla de aceite base y en un 10,8% (véanse D4 y D5) con Yubase 3 y Yubase 4 como mezcla de aceite base. De esta manera, se obtuvieron valores Noack de 12,8 en lugar de 14,3% con GTL3 y GTL4 como mezcla de aceite base y valores Noack de 14,0 en lugar de 15,7% con Yubase 3 e Yubase 4 como mezcla de aceite base.
- 15 Este ejemplo demuestra cómo los niveles de Noack de las formulaciones de aceite de motor pueden reducirse por debajo de los niveles requeridos del 15% mediante el uso de composiciones de aditivos que comprenden monómeros

5 de acrilato tal como se describe en esta patente. Además, la disminución de Noack conduce a mayores opciones de formulación, tales como la posibilidad de aumentar la cantidad de aceites base de baja viscosidad en la formulación. Por ejemplo, la cantidad de Yubase 3 o GTL3 en la formulación puede duplicarse y, al mismo tiempo, el Noack obtenido está muy por debajo del 15% (véase D3) o cerca del 15% (véanse D7, D8). Este último permite el aumento de la cantidad de mejorador del VI en la formulación que conduce a un rendimiento mejorado (p. ej., un VI más alto de la formulación, compárense D2 y D3 o D6 y D8) y, por lo tanto, se espera una mejor economía de combustible. Estos ejemplos demuestran cómo una disminución de Noack del VII conduce indirectamente a opciones de formulación que de otro modo no habrían sido posibles y que dan como resultado un rendimiento mejorado de la formulación del aceite del motor (mayor VI).

10

REIVINDICACIONES

1. Un polímero peine basado en poli((met)acrilato de alquilo), que comprende los siguientes monómeros:
- (a) 10 a 25% en peso de ésteres del ácido (met)acrílico y un polibutadieno hidrogenado hidroxilado; y
 - (b) 0,5% a 11% en peso de acrilatos de alquilo C₄₋₁₈.
- 5 2. El polímero peine basado en poli((met)acrilato de alquilo) de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende los siguientes monómeros:
- (a) 10 a 25% en peso de un éster del ácido (met)acrílico y un polibutadieno hidrogenado hidroxilado;
 - (b) 0,5% a 11% en peso, de acrilatos de alquilo C₄₋₁₈;
 - (c) 0% a 1% en peso de metacrilato de metilo;
 - 10 (d) 55% a 70% en peso de metacrilato de n-butilo;
 - (e) 5% a 20% en peso de (met)acrilatos de alquilo C₁₂₋₁₄, preferiblemente metacrilatos de alquilo C₁₂₋₁₄, más preferiblemente metacrilatos de alquilo C₁₂₋₁₄; y
 - (f) 0% a 2% en peso de monómeros de estireno.
- 15 3. El polímero peine basado en poli((met)acrilato de alquilo) de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que comprende como componente (b) 0,5 a 5% en peso de acrilatos de alquilo C₄₋₁₈.
4. El copolímero basado en poli((met)acrilato de alquilo) de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3, caracterizado por que tiene un peso molecular medio ponderal M_w en el intervalo de 200.000 a 800.000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 300.000 a 600.000 g/mol, determinado por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) utilizando patrones de poli(metacrilato de metilo) disponibles comercialmente.
- 20 5. El copolímero basado en poli((met)acrilato de alquilo) de acuerdo con la reivindicación 1, 2, 3 o 4, caracterizado por que el polibutadieno hidrogenado hidroxilado del componente (a) tiene un peso molecular medio numérico M_n de acuerdo con la Norma DIN 55672-1 de 4.000 a 6.000 g/mol, preferiblemente de 4.000 a 5.000 g/mol.
- 25 6. El copolímero basado en poli((met)acrilato de alquilo) de acuerdo con la reivindicación 1, 2, 3, 4 o 5, caracterizado por que tienen un PSSI de no más de 7, preferiblemente por debajo de 3, caracterizado por que los valores de PSSI se calculan de acuerdo con la Norma ASTM D 6022-01 basado en datos medidos de acuerdo con la Norma ASTM D 2603-B.
7. Uso de polímeros peine basados en poli((met)acrilato de alquilo) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 para reducir las pérdidas por evaporación Noack de composiciones de aceite lubricante, especialmente de composiciones de aceite de motor.
- 30 8. Una composición de aditivo, que comprende:
- (A) 60 a 80% en peso de un aceite base, y
 - (B) 20 a 40% en peso de un polímero peine basado en poli(met)acrilato de alquilo, que comprende los siguientes monómeros:
- 35 (a) 10 a 25% en peso de ésteres del ácido (met)acrílico y un polibutadieno hidrogenado hidroxilado; y
 - (b) 0,5% a 11% en peso de acrilatos de alquilo C₄₋₁₈.
9. La composición de aditivo de acuerdo con la reivindicación 8, que comprende:
- 40 (A) 60 a 80% en peso de un aceite base, y
 - (B) 20 a 40% en peso de un polímero peine basado en poli((met)acrilato de alquilo), que comprende los siguientes monómeros:
- 45 (a) 10 a 25% en peso de un éster de ácido (met)acrílico y un polibutadieno hidrogenado hidroxilado;
 - (b) 0,5% a 11% en peso de acrilatos de alquilo C₄₋₁₈;
 - (c) 0% a 1% en peso de metacrilato de metilo;
 - (d) 55% a 70% en peso de metacrilato de n-butilo;
 - (e) 5% a 20% en peso de metacrilatos de alquilo C₁₀₋₁₅, preferiblemente metacrilatos de alquilo C₁₂₋₁₄; y
 - (f) 0% a 2% en peso de monómeros de estireno.
10. La composición de aditivo de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, caracterizada por un VI de al menos 245.

11. La composición de aditivo de acuerdo con la reivindicación 8, 9 o 10, caracterizada por que el componente (A) está presente en una cantidad del 70 al 75% en peso y el componente (B) está presente en una cantidad del 25 al 30% en peso.
- 5 12. La composición de aditivo de acuerdo con la reivindicación 8, 9, 10 u 11, caracterizada por que el componente (A) comprende:
- (A1) 54 a 80% en peso de un aceite base seleccionado del grupo que consiste en aceites API Grupo I, aceites Grupo II, aceites Grupo III, aceites Grupo IV y mezclas de los mismos, y
 - (A2) 0 a 6% en peso de aceites API Grupo V, preferiblemente sebacato de dioctilo (DIOS), basado en el peso total de la composición de aditivo.
- 10 13. Uso de las composiciones de aditivo como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12 para reducir las pérdidas por evaporación Noack de composiciones de aceite lubricante, especialmente de composiciones de aceite de motor.
14. Una composición de aceite lubricante, que comprende:
- (A) 75 a 99,5% en peso de un aceite base;
 - 15 (B) 0,5 a 10% en peso de un polímero de peine basado en poli((met)acrilato de alquilo), que comprende los siguientes monómeros:
 - (a) 10 a 25% en peso de ésteres del ácido (met)acrílico y un polibutadieno hidrogenado hidroxilado;
 - (b) 0,5% a 11% en peso, de acrilatos de alquilo C₄₋₁₈; y
 - 20 (C) 0 a 15% en peso de uno o más aditivos adicionales.
15. La composición de aceite lubricante de acuerdo con la reivindicación 14, que comprende:
- (A) 75 a 99,5% en peso de un aceite base;
 - (B) 0,5 a 10% en peso de un polímero peine basado en poli((met)acrilato de alquilo), que comprende los siguientes monómeros:
 - 25 (a) 10 a 25% en peso de un éster del ácido (met)acrílico y un polibutadieno hidrogenado hidroxilado;
 - (b) 0,5% a 11% en peso de acrilatos de alquilo C₄₋₁₈;
 - (c) 0% a 1% en peso de metacrilato de metilo;
 - (d) 55% a 70% en peso de metacrilato de n-butilo;
 - 30 (e) 5% a 20% en peso de metacrilatos de alquilo C₁₀₋₁₅, preferiblemente metacrilatos de alquilo C₁₂₋₁₄; y
 - (f) 0% a 2% en peso de monómeros de estireno; y
 - (C) 0 a 15% en peso de uno o más aditivos adicionales.
16. La composición de aceite lubricante de acuerdo con la reivindicación 14 o 15, caracterizada por que el componente (A) comprende:
- 35 (A1) 74,25 a 99,45% en peso de un aceite base seleccionado del grupo que consiste en aceites API Grupo I, aceites Grupo II, aceites Grupo III, aceites Grupo IV y mezclas de los mismos, y
 - (A2) 0,05 a 0,75% en peso de aceites API Grupo V, preferiblemente sebacato de dioctilo, basado en el peso total de la composición de aceite lubricante.
- 40 17. La composición de aceite lubricante de acuerdo con la reivindicación 14, 15 o 16, caracterizada por que el componente (C) se selecciona del grupo que consiste en mejoradores del VI convencionales, dispersantes, antiespumantes, detergentes, antioxidantes, depresores del punto de fluidez, aditivos antidesgaste, aditivos de presión extrema, modificadores de fricción, aditivos anticorrosivos, colorantes y mezclas de los mismos.