(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **3 010 489**

(51) Int. Cl.:

C10M 145/14 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.08.2023 PCT/EP2023/071264**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **15.02.2024 WO24033156**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.08.2023 E 23751596 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2024 EP 4381033**

(54) Título: **Polímeros basados en poli(met)acrilato de alquilo con propiedades mejoradas a baja temperatura**

(30) Prioridad:

08.08.2022 EP 22189225

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.04.2025

(73) Titular/es:

EVONIK OPERATIONS GMBH (100.00%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE

(72) Inventor/es:

MARKWART, JENS CHRISTIAN;
EISENBERG, BORIS;
BRAUM, MANFRED;
JANSSEN, DIETER y
HILF, STEFAN

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

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 basados en poli(met)acrilato de alquilo con propiedades mejoradas a baja temperatura

[0001] La presente invención está dirigida a poli(met)acrilato de alquilo que comprenden cantidades definidas de (met)acrilatos de alquilo de cadena larga, a su preparación, a composiciones lubricantes que comprenden polímeros de este tipo y a su uso para mejorar la eficiencia de espesamiento y el rendimiento a baja temperatura de composiciones lubricantes, especialmente de composiciones de aceite de motor (EO, por sus siglas en inglés).

Estado de la técnica

[0002] Polímeros basados en poli(met)acrilato de alquilo son bien conocidos en la técnica por ser eficientes mejoradores del VI (siglas inglesas del índice de viscosidad).

[0003] El documento US 5.565.130 describe polímeros tipo peine y su uso como mejoradores del índice de viscosidad. Los ejemplos de trabajo comprenden 10-80 % de macromonómero y 20-90 % de (met)acrilatos de alquilo C1-10 que muestran pesos moleculares Mw en el intervalo de 119.000 a 325.000 g/mol. En dicho documento no se describe un efecto de los polímeros tipo peine presentados sobre la eficiencia de espesamiento y el rendimiento a baja temperatura.

[0004] El documento WO 2007/003238 A1 describe polímeros tipo peine solubles en aceite basados en macromonómeros basados en poliolefina, especialmente ésteres metacrílicos basados en polibutadieno, y metacrilatos de alquilo C1-C10. Los ejemplos de trabajo comprenden 37,2-53,3 % de macromonómero, 12,3-61 % de (met)acrilatos de alquilo C1-4 y 12-42,6 % de estireno. El peso molecular promedio en peso Mw de los ejemplos de trabajo está en el intervalo de 79.000 a 402.000 g/mol y D varía de 3,7 a 16,6. Los polímeros tipo peine se pueden utilizar como aditivo para aceites lubricantes para mejorar el índice de viscosidad y la estabilidad al cizallamiento. Sin embargo, en dicho documento no se describe un efecto de los polímeros tipo peine presentados sobre la eficiencia de espesamiento y el rendimiento a baja temperatura.

[0005] El documento US 2010/0190671 describe el uso de polímeros tipo peine basados en macromonómeros basados en poliolefina, especialmente ésteres metacrílicos basados en polibutadieno, y metacrilatos de alquilo C1-C10 para mejorar el consumo de combustible de los vehículos de motor. El peso molecular medio ponderal Mw de los ejemplos de trabajo está en el intervalo de 191.000 a 374.000 g/mol y D varía entre 3,5 y 4,5. Sin embargo, en dicho documento no se describe un efecto de los polímeros tipo peine presentados sobre el rendimiento a baja temperatura.

[0006] El documento WO 2018/041755 A1 está dirigido a polímeros tipo peine seleccionados que comprenden cantidades específicas de macromonómero y acrilatos de alquilo. La presencia de 0,5 % a 11 % en peso de acrilatos de alquilo C4-18 tiene un impacto positivo en la volatilidad de Noack de las composiciones lubricantes que comprenden polímeros tipo peine de este tipo. Sin embargo, en dicho documento no se describe un efecto de los polímeros tipo peine presentados sobre el rendimiento a baja temperatura.

[0007] El documento WO 2019/012031 se refiere a polímeros tipo peine que comprenden una funcionalidad imida y a su uso para reducir el desgaste y el consumo de combustible de las composiciones de aceite de motor. En dicho documento no se describe un efecto de los polímeros tipo peine presentados sobre el rendimiento a baja temperatura.

[0008] El documento EP 3 839 017 A1 se refiere a polímeros tipo peine de poliacrilato de alquilo (alk) que comprenden al menos 21 % en peso de monómeros de éster de acrilato de alquilo (alk) C12-24. Sin embargo, en dicho documento no se describe un efecto de los polímeros tipo peine presentados sobre el rendimiento a baja temperatura.

[0009] Los aceites lubricantes deben tener una viscosidad suficientemente alta a temperaturas de funcionamiento con el fin de evitar daños a la maquinaria o al equipo. Dado que la viscosidad de los líquidos depende en gran medida de la temperatura, se pone especial atención en garantizar una viscosidad mínima a la temperatura máxima alta. Estas viscosidades se especifican a menudo como, p. ej., viscosidad cinemática mínima a 100 °C (KV100) y/o viscosidad mínima a alta temperatura y alto cizallamiento a 150 °C (HTHS150).

[0010] Si bien, en teoría es posible en la mayoría de los casos ajustar la viscosidad del lubricante a los valores mínimos requeridos a altas temperaturas simplemente mezclando aceites base más livianos y más pesados, el lubricante resultante no garantizaría un funcionamiento seguro y bueno del equipo en condiciones de arranque en frío. Los aceites base minerales contienen una determinada cantidad de especies parafínicas, que tienden a formar cristales de cera y a precipitar a bajas temperaturas. Los aceites base más pesados contienen más cera que los aceites livianos y el uso elevado de componentes de aceite base céreos da como resultado una fluidez demasiado pobre a baja temperatura.

[0011] Los reductores del punto de escurrimiento (PPDs, por sus siglas en inglés) se utilizan para mitigar en parte los efectos negativos provocados por la cristalización de la parafina, pero esto por sí solo no suele ser suficiente para

cumplir los requisitos de viscosidad a baja y alta temperatura. Por lo tanto, la viscosidad de los lubricantes se ajusta a menudo mediante la adición de mejoradores del índice de viscosidad (VIIs, por sus siglas en inglés), también llamados modificadores de la viscosidad (VM, por sus siglas en inglés).

[0012] Un aceite base más ligero con suficiente fluidez a baja temperatura se espesa con un VM hasta los valores de alta temperatura deseados. A altas temperaturas, las moléculas de polímero se desenrollan al tiempo que aumenta su volumen hidrodinámico, lo que da como resultado un mayor efecto espesante. A temperaturas más bajas, la misma cadena de polímero se enrolla, lo que da como resultado un efecto espesante menor. Esto minimiza las pérdidas de energía parásitas provocadas por el lubricante y, p. ej., la eficiencia del motor es mayor mientras que el consumo de combustible es menor.

[0013] A altas temperaturas, el lubricante tiene una viscosidad correspondiente y forma una película de aceite más espesa que proporciona una mejor lubricidad (= menor fricción) así como una buena protección contra el desgaste. Sin embargo, se debe tener mucho cuidado para seleccionar un VM adecuado, ya que debe tener suficiente estabilidad al cizallamiento para soportar el esfuerzo mecánico. De lo contrario, daría como resultado una pérdida de viscosidad no deseada y nuevamente una viscosidad demasiado baja del lubricante. El uso combinado de aceite base ligero, aceite base más pesado, uno o más PPD(s) y un VM, además de otros aditivos en un lubricante es bien conocido por los expertos en la técnica. También es un hecho bien conocido y reconocido que un número creciente de aditivos y componentes aumenta el costo del lubricante resultante. Y no es solo el simple costo de los componentes del aditivo individual lo que se suma, sino que también conduce a una alta complejidad en las operaciones para mezclar estos lubricantes, lo que aumenta aún más el costo. Por lo tanto, todo formulador de lubricantes busca maximizar el uso de aceite base más pesado, al tiempo que minimizar el uso de otros aditivos.

[0014] Un objeto de la presente invención fue combinar las propiedades de un modificador de la viscosidad con las de un reductor del punto de escurrimiento en una molécula, manteniendo al mismo tiempo todas las propiedades deseables del modificador de la viscosidad, tales como propiedades de elevación del VI (tanto en viscosimetrías de cizallamiento alto como bajo), estabilidad al cizallamiento y buen rendimiento a baja temperatura. El objetivo era formular lubricantes multi-propósito de alto nivel que cumplieran con un conjunto de especificaciones exigentes de viscosidad de aceite para engranajes y motores con una lista de aceites base minerales y un modificador de la viscosidad sin necesidad adicional de uno o más PPD(s).

[0015] Ahora se ha descubierto sorprendentemente que los polímeros basados en poli(met)acrilato de alquilo que comprenden una cierta cantidad de (met)acrilatos de alquilo de cadena larga conducen a un mejor rendimiento a baja temperatura de las composiciones lubricantes, especialmente de las composiciones de aceite de motor (EO).

Descripción detallada de la invención

[0016] Un primer objeto de la presente invención está dirigido a polímeros basados en poli(met)acrilato de alquilo, que comprenden los siguientes monómeros:

(a) 5 % en peso a 15 % en peso de ésteres de ácido (met)acrílico y un polibutadieno hidrogenado hidroxilado;

(b) 0 % en peso a 2 % en peso de metacrilato de metilo;

(c) 45 % en peso a 80 % en peso de metacrilato de n-butilo;

(d) 0 % en peso a 20 % en peso de metacrilatos de alquilo C5-11, preferiblemente metacrilato de iso-decilo;

(e) 0,2 % en peso a 18 % en peso de metacrilatos de alquilo C12-15, preferiblemente metacrilatos de alquilo C12-14;

(f) 2 % en peso a 19,8 % en peso de metacrilatos de alquilo C16-20, preferiblemente metacrilato de estearilo; y

(g) 0 % en peso a 2 % en peso de monómeros de estireno,

en donde la suma de los componentes (e) y (f) es igual a o menor que 20 % en peso.

[0017] El contenido de cada uno de los componentes (a), (b), (c), (d), (e), (f) y (g) se basa en la composición total del polímero basado en poli(met)acrilato de alquilo.

[0018] En una realización particular, las proporciones de los componentes (a), (b), (c), (d), (e), (f) y (g) suman 100 % en peso.

[0019] Un objeto adicional de la presente invención está dirigido a polímeros basados en poli(met)acrilato de alquilo, que comprenden los siguientes monómeros:

(a) 6 % en peso a 12 % en peso de ésteres de ácido (met)acrílico y un polibutadieno hidrogenado hidroxilado;

(b) 0 % en peso a 1 % en peso de metacrilato de metilo;

(c) 45 % en peso a 70 % en peso de metacrilato de n-butilo;

(d) 0 % en peso a 20 % en peso de metacrilatos de alquilo C5-11;

(e) 0,2 % en peso a 18 % en peso de metacrilatos de alquilo C12-15, preferiblemente LMA;

(f) 2 % en peso a 19,8 % en peso de metacrilatos de alquilo C16-20, preferiblemente SMA; y

(g) 0 % en peso a 1 % en peso de monómeros de estireno,

en donde la suma de los componentes (e) y (f) es igual a o menor que 20 % en peso.

[0020] Un objeto adicional de la presente invención está dirigido a polímeros basados en poli(met)acrilato de alquilo, que comprenden los siguientes monómeros:

(a) 9 % en peso a 12 % en peso de ésteres de ácido (met)acrílico y un polibutadieno hidrogenado hidroxilado;

(b) 0 % en peso a 1 % en peso de metacrilato de metilo;

(c) 60 % en peso a 70 % en peso de metacrilato de n-butilo;

(d) 0 % en peso a 20 % en peso de metacrilatos de alquilo C5-11;

(e) 0,2 % en peso a 18 % en peso de metacrilatos de alquilo C12-15;

(f) 2 % en peso a 19,8 % en peso de metacrilatos de alquilo C16-20; y

(g) 0 % en peso a 1 % en peso de monómeros de estireno,

en donde la suma de los componentes (e) y (f) es igual a o menor que 20 % en peso.

[0021] El contenido de cada uno de los componentes (a), (b), (c), (d), (e) y (f) se basa en la composición total del polímero basado en poli(met)acrilato de alquilo.

[0022] En una realización particular, las proporciones de los componentes (a), (b), (c), (d), (e) y (f) suman 100 % en peso.

[0023] El peso molecular medio ponderal de los polímeros basados en poli(met)acrilato de alquilo de acuerdo con la presente invención está preferiblemente en el intervalo de 100.000 g/mol a 1.000.000 g/mol, más preferiblemente en el intervalo de 300.000 g/mol a 900.000 g/mol y de manera especialmente preferida en el intervalo de 500.000 g/mol a 900.000 g/mol y el peso molecular medio numérico de los polímeros tipo peine basados en poli(met)acrilato de alquilo de acuerdo con la presente invención está preferiblemente en el intervalo de 100.000 g/mol a 300.000 g/mol, más preferiblemente en el intervalo de 100.000 g/mol a 200.000 g/mol y de manera especialmente preferida en el intervalo de 110.000 g/mol a 160.000 g/mol.

[0024] Un polímero basado en poli(met)acrilato de alquilo en el contexto de esta invención comprende un primer polímero, al que también se alude como esqueleto o cadena principal, y una multitud de polímeros adicionales, a los que se alude como cadenas laterales y están unidas de manera covalente a la cadena principal. En el presente caso, la cadena principal del polímero basado en poli(met)acrilato de alquilo 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 demás comonómeros polimerizables por radicales libres forman las cadenas laterales del polímero basado en poli(met)acrilato de alquilo.

[0025] El término "metacrilato" se refiere a ésteres de ácido metacrílico; y el término "(met)acrilato" se refiere tanto a ésteres del ácido acrílico como a ésteres del ácido metacrílico.

[0026] El polibutadieno hidrogenado hidroxilado para uso de acuerdo con la invención tiene una masa molar media numérica Mn de 4.000 a 6.000 g/mol, preferiblemente de 4.500 a 5.000 g/mol. Debido a su elevada masa molar, a los polibutadienos hidrogenados hidroxilados también se les puede aludir como macroalcoholes en el contexto de esta invención.

[0027] La masa molar media numérica Mn se determina mediante cromatografía de exclusión por tamaño utilizando patrones de polibutadieno disponibles comercialmente. La determinación se efectúa de acuerdo con la Norma DIN 55672-1 mediante cromatografía de permeación en gel con THF como eluyente.

[0028] Preferiblemente, el polibutadieno hidrogenado hidroxilado tiene un nivel de hidrogenación de al menos el 99 %. Una medida alternativa del nivel de hidrogenación que se puede determinar 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 cada 100 g de copolímero. El índice de yodo se determina mediante el método de Wijs de acuerdo con la Norma DIN 53241-1:1995-05.

[0029] Polibutadienos hidrogenados hidroxilados preferidos se pueden obtener de acuerdo con el documento GB 2270317.

[0030] Algunos polibutadienos hidrogenados hidroxilados también están disponibles comercialmente. Los polibutadienos hidrogenados hidroxilados comercialmente incluyen, por ejemplo, un polibutadieno hidrogenado funcionalizado con OH en un grado de aproximadamente 98 % en peso (también denominado copolímero de olefina OCP, por sus siglas en inglés) que tiene aproximadamente 50 % de cada una de las unidades repetidas 1,2 y unidades repetidas 1,4, de Mn = 4200 g/mol, de Cray Valley (París), una filial de Total (París).

[0031] Se da preferencia a los polibutadienos hidrogenados monohidroxilados. De forma más preferida, el polibutadieno hidrogenado hidroxilado es un polibutadieno hidrogenado terminado en hidroxietilo o hidroxipropilo. Se da preferencia particular a los polibutadienos terminados en hidroxipropilo.

[0032] Estos polibutadienos hidrogenados monohidroxilados se pueden preparar convirtiendo en primer lugar los monómeros de butadieno mediante polimerización aniónica en polibutadieno. Posteriormente, mediante la 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.

[0033] A los ésteres de 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.

[0034] Los macromonómeros para uso de acuerdo con la invención se pueden preparar mediante 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 prefiere utilizar (met)acrilato de metilo o (met)acrilato de etilo como reaccionante.

[0035] Esta transesterificación es ampliamente conocida. Por ejemplo, es posible para este fin utilizar un sistema catalizador heterogéneo, tal como una mezcla de hidróxido de litio/óxido de calcio (LiOH/CaO), hidróxido de litio puro (LiOH), metóxido de litio (LiOMe) o metóxido de sodio (NaOMe) o un sistema catalizador homogéneo tal como titanato de isopropilo (Ti(OiPr)4) u óxido de dioctilestaño (Sn(OCt)2O). La reacción es una reacción de equilibrio. Por lo tanto, el alcohol de bajo peso molecular liberado normalmente se elimina, por ejemplo, por destilación.

[0036] Además, los macromonómeros pueden obtenerse mediante un procedimiento de esterificación directa, por ejemplo, a partir de ácido (met)acrílico o anhídrido (met)acrílico, preferiblemente bajo catálisis ácida por ácido p-toluenosulfónico o ácido metanosulfónico, o a partir de ácido metacrílico libre por el método DCC (diciclohexilcarbodiimida).

[0037] Además, el presente polibutadieno hidrogenado hidroxilado se puede convertir en un éster por reacción con un cloruro de ácido tal como cloruro de (met)acriloílo.

[0038] Preferiblemente, en las preparaciones detalladas anteriormente de los ésteres de la invención, se utilizan inhibidores de la polimerización, por ejemplo, el radical 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxilo y/o hidroquinona monometil éter.

[0039] Los (met)acrilatos de alquilo C5-11 para uso de acuerdo con la invención son ésteres de ácido acrílico o metacrílico y alcoholes que tienen de 5 a 11 átomos de carbono. La expresión "(met)acrilatos de alquilo C5-11" abarca ésteres acrílicos o metacrílicos individuales con un alcohol de una longitud particular, y asimismo mezclas de ésteres metacrílicos con alcoholes de diferentes longitudes.

[0040] (Met)acrilatos de alquilo C5-11 adecuados incluyen, por ejemplo, (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de heptilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de nonilo, (met)acrilato de n-decilo, (met)acrilato de iso-decilo y (met)acrilato de undecilo. (Met)acrilatos de alquilo C5-11 particularmente preferidos son ésteres metacrílicos de metacrilato de iso-decilo. (Met)acrilatos de alquilo C12-15 para uso de acuerdo con la invención son ésteres de ácido acrílico o metacrílico y alcoholes que tienen de 12 a 15 átomos de carbono. La

expresión "(met)acrilatos de alquilo C12-15" abarca ésteres acrílicos o metacrílicos individuales con un alcohol de una longitud particular, y asimismo mezclas de ésteres metacrílicos con alcoholes de diferentes longitudes. (Met)acrilatos de alquilo C12-15 adecuados incluyen, por ejemplo, (met)acrilato de 5-metil-undecilo, (met)acrilato de dodecilo, (met)acrilato de 2-metildodecilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de 5-metiltridecilo, metacrilato de tetradecilo y (met)acrilato de pentadecililo.

[0041] (Met)acrilatos de alquilo C11-15 particularmente preferidos son ésteres metacrílicos de una mezcla de alcoholes C12-14 lineales; el más preferido es el metacrilato de alquilo C12-14.

[0042] (Met)acrilatos de alquilo C16-20 para uso de acuerdo con la invención son ésteres de ácido (met)acrílico y alcoholes de cadena lineal o ramificada que tienen de 16 a 20 átomos de carbono. La expresión "(met)acrilatos de alquilo C16-20" abarca ésteres (met)acrílicos individuales con un alcohol de una longitud particular, y asimismo mezclas de ésteres (met)acrílicos con alcoholes de diferentes longitudes. (Met)acrilatos de alquilo C16-20 adecuados incluyen, por ejemplo, (met)acrilato de hexadecilo, (met)acrilato de 2-metilhexadecilo, (met)acrilato de heptadecil, (met)acrilato de octadecilo, (met)acrilato de nonadecilo y (met)acrilato de eicosilo.

[0043] Los polímeros basados en poli(met)acrilato de alquilo de acuerdo con la invención se pueden preparar mediante polimerización por radicales libres y mediante métodos relacionados de polimerización por radicales libres controlada, por ejemplo ATRP (siglas inglesas de polimerización en los radicales por transferencia de átomos) o RAFT (siglas inglesas de transferencia de cadena por fragmentación por adición reversible).

[0044] La polimerización por radicales libres estándar se detalla, entre otros, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, sexta edición. En general, se utilizan para este fin un iniciador de la polimerización y, opcionalmente, un agente de transferencia de cadena.

[0045] Los iniciadores utilizables incluyen iniciadores azo ampliamente conocidos en el campo técnico, tales como AIBN y 1,1-azobisciclohexanocarbonitrilo, y también compuestos peroxi, tales como peróxido de metiletilcetona, peróxido de acetilacetona, peróxido de dilaurilo, per-2-etilhexanoato de terc.-butilo, peróxido de cetona, peroctoato de terc.-butilo, peróxido de metilisobutilcetona, peróxido de ciclohexanona, peróxido de dibenzoilo, peroxibenzoato de terc.-butilo, peroxiisopropilcarbonato de terc.-butilo, 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano, peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc.-butilo, peróxido de dicumilo, 1,1-bis(terc.-butilperoxi)ciclohexano, 1,1-bis(terc.-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, hidroperóxido de cumilo, hidroperóxido de terc.-butilo, peroxidicarbonato de bis(4-terc.-butilciclohexilo), mezclas de dos o más de los compuestos antes mencionados entre sí y mezclas de los compuestos antes mencionados con compuestos no especificados que también pueden formar radicales libres. Agentes de transferencia de cadena adecuados son especialmente mercaptanos solubles en aceite, por ejemplo n-dodecilmercaptano o 2-mercaptoetanol, o también agentes de transferencia de cadena de la clase de los terpenos, por ejemplo terpinoleno.

[0046] El método ATRP es conocido de por sí. Se asume que se trata de una polimerización por radicales libres "viviente", pero la descripción del mecanismo no pretende restricción alguna. En estos procesos, un compuesto de metal de transición se hace reaccionar con un compuesto que tiene un grupo de átomos transferibles. Esto implica la transferencia del grupo de átomos transferibles al compuesto de metal de transición, como resultado de lo cual se oxida el metal. 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 y, por lo tanto, el grupo de átomos se vuelve a transferir a la cadena de polímero en crecimiento, lo que da como resultado la formación de un sistema de polimerización controlada. En consecuencia, es posible controlar la formación del polímero, el peso molecular y la distribución del peso molecular.

[0047] Este régimen de reacción se describe, por ejemplo, por J.-S. Wang, et al., J. Am. Chem. Soc, vol. 117, p. 5614-5615 (1995), por Matyjaszewski, Macromolecules, vol. 28, p. 7901-7910 (1995). Además, las solicitudes de patente WO 96/30421, WO 97/47661, WO 97/18247, WO 98/40415 y WO 99/10387 divulgan variantes de la ATRP explicada anteriormente. 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.

[0048] La polimerización se puede realizar a presión estándar, presión reducida o presión elevada. La temperatura de polimerización tampoco es crítica. En general, sin embargo, está en el intervalo de -20 °C a 200 °C, preferiblemente de 50 °C a 150 °C y más preferiblemente de 80 °C a 130 °C.

[0049] 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, pudiéndose utilizar preferentemente aceite 100N, gasóleo comparativamente ligero y/o hidrocarburos aromáticos, por ejemplo tolueno o xileno.

[0050] Los polímeros basados en poli(met)acrilato de alquilo de acuerdo con la presente invención se pueden utilizar en todos los grados comunes de aceites de motor que tienen las características de viscosidad definidas en el documento SAE J300.

[0051] Un segundo objeto de la presente invención está dirigido a una composición de aditivos, que comprende:

(A) 60 % en peso a 80 % en peso de un aceite base, y

(B) 20 % en peso a 40 % en peso de un polímero basado en poli(met)acrilato de alquilo, que comprende los siguientes monómeros:

(a) 5 % en peso a 15 % en peso de ésteres de ácido (met)acrílico y un polibutadieno hidrogenado hidroxilado;

(b) 0 % en peso a 2 % en peso de metacrilato de metilo;

(c) 45 % en peso a 80 % en peso de metacrilato de n-butilo;

(d) 0 % en peso a 20 % en peso de metacrilatos de alquilo C5-11;

(e) 0,2 % en peso a 18 % en peso de metacrilatos de alquilo C12-15;

(f) 2 % en peso a 19,8 % en peso de metacrilatos de alquilo C16-20; y

(g) 0 % en peso a 2 % en peso de monómeros de estireno,

en donde la suma de los componentes (e) y (f) es igual a o menor que 20 % en peso.

[0052] Un segundo objeto adicional de la presente invención está dirigido a una composición de aditivos, que comprende:

(A) 60 % en peso a 80 % en peso de un aceite base, y

(B) 20 % en peso a 40 % en peso de un polímero basado en poli(met)acrilato de alquilo, que comprende los siguientes monómeros:

(a) 6 % en peso a 12 % en peso de ésteres de ácido (met)acrílico y un polibutadieno hidrogenado hidroxilado;

(b) 0 % en peso a 1 % en peso de metacrilato de metilo;

(c) 45 % en peso a 70 % en peso de metacrilato de n-butilo;

(d) 0 % en peso a 20 % en peso de metacrilatos de alquilo C5-11;

(e) 0,2 % en peso a 18 % en peso de metacrilatos de alquilo C12-15, preferiblemente LMA;

(f) 2 % en peso a 19,8 % en peso de metacrilatos de alquilo C16-20, preferiblemente SMA; y

(g) 0 % en peso a 1 % en peso de monómeros de estireno,

en donde la suma de los componentes (e) y (f) es igual a o menor que 20 % en peso.

[0053] Un segundo objeto adicional de la presente invención está dirigido a una composición de aditivos, que comprende:

(A) 60 % en peso a 80 % en peso de un aceite base, y

(B) 20 % en peso a 40 % en peso de un polímero basado en poli(met)acrilato de alquilo, que consiste en los siguientes monómeros:

(a) 9 % en peso a 12 % en peso de ésteres de ácido (met)acrílico y un polibutadieno hidrogenado hidroxilado;

(b) 0 % en peso a 1 % en peso de metacrilato de metilo;

(c) 60 % en peso a 70 % en peso de metacrilato de n-butilo;

(d) 0 % en peso a 20 % en peso de metacrilatos de alquilo C5-11;

(e) 0,2 % en peso a 18 % en peso de metacrilatos de alquilo C12-15;

(f) 2 % en peso a 19,8 % en peso de metacrilatos de alquilo C16-20; y

(g) 0 % en peso a 1 % en peso de monómeros de estireno,

en donde la suma de los componentes (e) y (f) es igual a o menor que 20 % en peso.

[0054] El contenido de cada uno de los componentes (A) y (B) se basa en la composición total de la composición de aditivos.

[0055] En una realización particular, las proporciones de los componentes (A) y (B) suman 100 % en peso.

[0056] El contenido de cada uno de los componentes (a), (b), (c), (d), (e), (f) y (g) se basa en la composición total del polímero basado en poli(met)acrilato de alquilo.

[0057] En una realización particular, las proporciones de los componentes (a), (b), (c), (d), (e), (f) y (g) suman 100 % en peso.

[0058] El aceite base a utilizar en la composición de aditivos comprende un aceite de viscosidad lubricante. Aceites de este tipo incluyen aceites naturales y sintéticos, aceite derivado del hidrocraqueo, hidrogenación e hidroacabado, aceites sin refinar, refinados, re-refinados o mezclas de los mismos.

[0059] El aceite base también puede definirse según se especifica por el American Petroleum Institute (API) (véase la versión de abril de 2008 del "Appendix E-API Base Oil Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oils and Diesel Engine Oils", sección 1.3 Sub-encabezamiento 1.3. "Base Stock Categories").

[0060] La API define actualmente cinco grupos de aceites base lubricantes (API 1509, Anexo E - Pautas de intercambiabilidad de aceites base API para aceites de motor para automóviles de pasajeros y aceites para motores diésel, septiembre de 2011). Los Grupos I, II y III son aceites minerales que se clasifican por la cantidad de 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, por ejemplo, aceites de éster. Los aceites de éster que se pueden utilizar de acuerdo con la presente invención se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en Plastomoll DNA, DIOS y mezclas de los mismos; siendo DIOS incluso más preferido. La siguiente tabla ilustra estas clasificaciones API.

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

[0061] La viscosidad cinemática a 100°C (KV_{100}) de los aceites base apolares apropiados utilizados para preparar una composición aditiva o una composición lubricante de acuerdo con la presente invención está preferiblemente en el intervalo de 3 mm^2/s a 10 mm^2/s, más preferiblemente en el intervalo de 4 mm^2/s a 8 mm^2/s, de acuerdo con la Norma ASTM D445.

[0062] Otros aceites base que se pueden utilizar de acuerdo con la presente invención son los aceites base derivados de Fischer-Tropsch de los Grupos II-III.

[0063] Los aceites base derivados de Fischer-Tropsch son conocidos en la técnica. Por la expresión "derivado de Fischer-Tropsch" se entiende que un aceite base es, o se deriva de, un producto de síntesis de un proceso de Fischer-Tropsch. Un aceite base derivado de Fischer-Tropsch también puede denominarse aceite base GTL (siglas inglesas de Gas-A-Líquidos). Aceites base derivados de Fischer-Tropsch adecuados que se pueden utilizar convenientemente como el aceite base en la composición lubricante de la presente invención son los divulgados, 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.

[0064] Especialmente para formulaciones de aceite de motor 0W y 5W, se utilizan comúnmente aceites API Grupo III.

[0065] La composición de aditivos de la presente invención comprende preferiblemente 70 % en peso a 75 % en peso de aceite base (componente (A)) y 25 % en peso a 30 % en peso del polímero basado en poli(met)acrilato de alquilo (componente (B)), basado en el peso total de la composición de aditivos.

[0066] Un tercer objeto de la presente invención está dirigido a una composición de aceite lubricante, que comprende:

(A) 75 % en peso a 99,5 % en peso de un aceite base;

(B) 0,5 % en peso a 10 % en peso de un polímero basado en poli(met)acrilato de alquilo, que comprende los siguientes monómeros:

(a) 5 % en peso a 15 % en peso de ésteres de ácido (met)acrílico y un polibutadieno hidrogenado hidroxilado;

(b) 0 % en peso a 2 % en peso de metacrilato de metilo;

(c) 45 % en peso a 80 % en peso de metacrilato de n-butilo;

(d) 0 % en peso a 20 % en peso de metacrilatos de alquilo C5-11;

(e) 0,2 % en peso a 18 % en peso de metacrilatos de alquilo C12-15;

(f) 2 % en peso a 19,8 % en peso de metacrilatos de alquilo C16-20; y

(g) 0 % en peso a 2 % en peso de monómeros de estireno,

en donde la suma de los componentes (e) y (f) es igual a o menor que 20 % en peso; y

(C) 0 % en peso a 15 % en peso de uno o más aditivos adicionales.

[0067] Un tercer objeto adicional de la presente invención está dirigido a una composición de aceite lubricante, que comprende:

(A) 75 % en peso a 99,5 % en peso de un aceite base;

(B) 0,5 % en peso a 10 % en peso de un polímero basado en poli(met)acrilato de alquilo, que comprende los siguientes monómeros:

(a) 6 % en peso a 12 % en peso de ésteres de ácido (met)acrílico y un polibutadieno hidrogenado hidroxilado;

(b) 0 % en peso a 1 % en peso de metacrilato de metilo;

(c) 45 % en peso a 70 % en peso de metacrilato de n-butilo;

(d) 0 % en peso a 20 % en peso de metacrilatos de alquilo C5-11;

(e) 0,2 % en peso a 18 % en peso de metacrilatos de alquilo C12-15;

(f) 2 % en peso a 19,8 % en peso de metacrilatos de alquilo C16-20; y

(g) 0 % en peso a 1 % en peso de monómeros de estireno,

en donde la suma de los componentes (e) y (f) es igual a o menor que 20 % en peso; y

(C) 0 % en peso a 15 % en peso de uno o más aditivos adicionales.

[0068] Un tercer objeto adicional de la presente invención está dirigido a una composición de aceite lubricante, que comprende:

(A) 75 % en peso a 99,5 % en peso de un aceite base;

(B) 0,5 % en peso a 10 % en peso de un polímero basado en poli(met)acrilato de alquilo, que consiste en los siguientes monómeros:

(a) 9 % en peso a 12 % en peso de ésteres de ácido (met)acrílico y un polibutadieno hidrogenado hidroxilado;

(b) 0 % en peso a 1 % en peso de metacrilato de metilo;

(c) 60 % en peso a 70 % en peso de metacrilato de n-butilo;

(d) 0 % en peso a 20 % en peso de metacrilatos de alquilo C5-11;

(e) 0,2 % en peso a 18 % en peso de metacrilatos de alquilo C12-15;

(f) 2 % en peso a 19,8 % en peso de metacrilatos de alquilo C16-20; y

(g) 0 % en peso a 1 % en peso de monómeros de estireno,

en donde la suma de los componentes (e) y (f) es igual a o menor que 20 % en peso; y

(C) 0 % en peso a 15 % en peso de uno o más aditivos adicionales.

[0069] El contenido de cada uno de los componentes (A), (B) y (C) se basa en la composición total de la composición de aceite lubricante.

[0070] El contenido de cada uno de los componentes (a), (b), (c), (d), (e), (f) y (g) se basa en la composición total del polímero basado en poli(met)acrilato de alquilo.

[0071] En una realización particular, las proporciones de los componentes (a), (b), (c), (d), (e), (f) y (g) suman 100 % en peso.

[0072] 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, reductores del punto de escurrimiento, aditivos antidesgaste, aditivos de extrema presión, modificadores de la fricción, aditivos anticorrosión, colorantes y mezclas de los mismos.

[0073] Mejoradores del VI convencionales incluyen copolímeros de estireno-dieno hidrogenados (HSDs (siglas en inglés), documentos US4116 917, US3772196 y US4788316), especialmente basados en butadieno e isopreno, y también copolímeros de olefina (OCPs (siglas en inglés), 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 PAMAs, que habitualmente están presentes en forma N-funcional con propiedades aditivas ventajosas (*potenciadores*) como dispersantes, aditivos de protección contra el desgaste y/o modificadores de la fricción (documento DE 1 520 696 expedido a Röhm and Haas, documento WO 2006/007934 expedido a RohMax Additives).

[0074] Se detallan compilaciones de mejoradores de la VI y mejoradores del punto de escurrimiento para aceites lubricantes, especialmente aceites de motor, 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.

[0075] Dispersantes apropiados incluyen derivados de poli(isobutileno), por ejemplo poli(isobutileno)succinimidas (PIBSIs), incluyendo PIBSIs boratadas; y oligómeros de etileno-propileno que tienen funcionalidades N/O.

[0076] Los dispersantes (incluyendo los dispersantes boratados) se utilizan preferiblemente en una cantidad de 0 a 5 % en peso, basado en la cantidad total de la composición de aceite lubricante.

[0077] Antiespumantes adecuados son aceites de silicona, aceites de fluorosilicona, éteres de fluoroalquilo, etc.

[0078] El agente antiespumante se utiliza preferiblemente en una cantidad de 0,005 a 0,1 % en peso, basado en la cantidad total de la composición de aceite lubricante.

[0079] Los detergentes preferidos incluyen compuestos que contienen metales, por ejemplo, fenóxidos; salicilatos; tiofosfonatos, especialmente tiopirofosfonatos, tiofosfonatos y fosfonatos; sulfonatos y carbonatos. Como metal, estos

compuestos pueden contener especialmente calcio, magnesio y bario. Estos compuestos se pueden utilizar preferentemente en forma neutra o con exceso de base.

[0080] 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.

[0081] Los antioxidantes adecuados incluyen, por ejemplo, antioxidantes basados en fenol y antioxidantes basados en amina.

[0082] Antioxidantes basados en fenol incluyen, por ejemplo,propionato de octadecil-3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenilo);4,4'-metilenbis(2,6-di-terc.-butilfenol); 4,4'-bis(2,6-di-t-butilfenol); 4,4'-bis(2-metil-6-t-butilfenol); 2,2'-metilenbis(4-etil-6-t-butilfenol); 2,2'-metilenbis(4-metil-6-t-butilfenol); 4,4'-butilidenbis(3-metil-6-t-butilfenol); 2,2'-metilenbis(4-etil-6-t-butilfenol); 2,2'-metilenbis(4-metil-6-t-butilfenol); 4,4'-butilidenbis(3-metil-6-t-butilfenol); 4,4'-isopropilidenbis(2,6-di-t-butilfenol); 2,2'-metilenbis(4-metil-6-nonilfenol); 2,2'-isobutilidenbis(4,6-dimetilfenol); 2,2'-metilenbis(4-metil-6-ciclohexilfenol); 2,6-di-t-butil-4-metilfenol; 2,6-di-t-butil-4-etil-fenol; 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 estos, los especialmente preferidos son los antioxidantes basados en bis-fenol y los antioxidantes basados en fenol que contienen grupos éster.

[0083] Los antioxidantes basados en amina incluyen, por ejemplo, monoalquildifenilaminas, tales como monooctildifenilamina, monononildifenilamina, etc.; dialquildifenilaminas, tales como 4,4' - dibutildifenilamina, 4,4'-dipentildife nilamina, 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 fenil-alfa-naftilaminas sustituidfas con alquilo adicionales, tales como butilfenil-alfa-naftilamina, pentilfenil-alfa-naftilamina, hexilfenil-alfa-naftilamina, heptilfenil-alfa-naftilamina, octilfenil-alfa-naftilamina, nonilfenil-alfa-naftilamina, etc. De éstas, las difenilaminas son preferidas a las naftilaminas, desde el punto de vista de su efecto antioxidante.

[0084] Antioxidantes adecuados pueden seleccionarse, además, del grupo que consiste en compuestos que contienen azufre y fósforo, por ejemplo ditiofosfatos metálicos, por ejemplo ditiofosfatos de cinc (ZnDTPs), "triésteres OOS" = 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 cinc y bis(dialquilditiocarbamato) de metileno; compuestos organofosforados, por ejemplo fosfitos de triarilo y trialquilo; compuestos de organocobre y fenóxidos y salicilatos sobrebasificados a base de calcio y magnesio.

[0085] 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.

[0086] Los reductores del punto de escurrimiento incluyen copolímeros de etileno-acetato de vinilo, condensados de parafina clorada-naftaleno, condensados de parafina clorada-fenol, polimetacrilatos, polialquilestirenos, etc. Se prefieren los polimetacrilatos que tienen un peso molecular promedio en masa de 5.000 a 50.000 g/mol.

[0087] La cantidad del reductor del punto de escurrimiento es preferiblemente de 0,1 a 5 % en peso, basado en la cantidad total de la composición de aceite lubricante.

[0088] Los aditivos antidesgaste y de presión extrema preferidos incluyen compuestos que contienen azufre, tales como ditiofosfato de cinc, di-alquil C_{3-12}-ditiofosfatos de cinc (ZnDTPs), fosfato de cinc, ditiocarbamato de cinc, ditiocarbamato de molibdeno, ditiofosfato de molibdeno, disulfuros, olefinas sulfuradas, aceites y grasas sulfurados, ésteres sulfurados, tiocarbonatos, tiocarbamatos, polisulfuros, etc.; compuestos que contienen fósforo, tales como fosfitos, fosfatos, por ejemplo fosfatos de trialquilo, fosfatos de triarilo, p. ej., fosfato de tricresilo, fosfatos de mono- y di-alquilo neutralizados con amina, fosfatos de mono- y di-alquilo etoxilados, fosfonatos, fosfinas, sales de amina o sales metálicas de esos compuestos, etc.; agentes antidesgaste que contienen azufre y fósforo, tales como tiofosfitos, tiofosfatos, tiofosfonatos, sales de amina o sales metálicas de esos compuestos, etc.

[0089] 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 de 0,5 a 0,9 % en peso, basado en la cantidad total de la composición de aceite lubricante.

[0090] Los modificadores de la fricción utilizados pueden incluir compuestos mecánicamente activos, por ejemplo disulfuro de molibdeno, grafito (incluyendo grafito fluorado), poli(trifluoretileno), poliamida, poliimida; compuestos que forman capas de adsorción, por ejemplo ácidos carboxílicos de cadena larga, ésteres de ácidos grasos, éteres,

alcoholes, aminas, amidas, imidas; compuestos que forman capas a través de reacciones triboquímicas, por ejemplo ácidos grasos saturados, ácido fosfórico y ésteres tiofosfóricos, xantogenatos, ácidos grasos sulfurados; compuestos que forman capas similares a polímeros, por ejemplo ésteres parciales dicarboxílicos etoxilados, ftalatos de dialquilo, metacrilatos, ácidos grasos insaturados, olefinas sulfuradas o compuestos organometálicos, por ejemplo compuestos de molibdeno (ditiofosfatos de molibdeno y ditiocarbamatos de molibdeno MoDTCs) y combinaciones de los mismos con ZnDTPs, compuestos orgánicos que contienen cobre.

[0091] Los modificadores de la fricción se utilizan 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.

[0092] Algunos de los compuestos enumerados anteriormente pueden cumplir múltiples funciones. El ZnDTP, por ejemplo, es principalmente un aditivo antidesgaste y un aditivo de extrema presión, pero también tiene el carácter de un antioxidante e inhibidor de la corrosión (aquí: pasivador/desactivador de metales).

[0093] Los aditivos arriba 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".

[0094] Preferiblemente, la concentración total de 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.

[0095] La invención se ha ilustrado mediante los siguientes ejemplos no limitativos.

Parte experimental

Abreviaturas

[0096]

AMA	metacrilato de alquilo
Aceite del grupo II/III	aceite de proceso ligero con un KV100 de 1 cSt
BMA	metacrilato de *n*-butilo
C1 AMA	metacrilato de alquilo C1 = metacrilato de metilo (MMA)
C4 AMA	metacrilato de alquilo C4 = metacrilato de n-butilo (BMA)
C12-15 AMA	mezcla de metacrilatos de alquilo C12-15
C16-18 AA	mezcla de acrilatos de alquilo C16-18
Aceite 100N	aceite base del grupo II con un KV100 de 4 cSt
DDM	dodecanotiol
HTHS80	Viscosidad de alto cizallamiento a alta temperatura a 80 °C, medida de acuerdo con CEC L-036
HTHS100	Viscosidad de alto cizallamiento a alta temperatura a 100 °C, medida de acuerdo con CEC L-036
HTHS150	Viscosidad de alto cizallamiento a alta temperatura a 150 °C, medida de acuerdo con CEC L-036
IDMA	metacrilato de *iso*-decilo, que comprende hasta un 15 % en peso de metacrilato de alquilo C11
KV	viscosidad cinemática medida según ASTM D445
KV40	Viscosidad cinemática a 40 °C, medida de acuerdo con la Norma ISO 3104
KV100	Viscosidad cinemática a 100 °C, medida de acuerdo con la Norma ISO 3104

LMA	metacrilato de laurilo, 73 % de C12, 27 % de C14, todos lineales
MM	macromonómero
MMA	metacrilato de metilo
M_n	peso molecular medio numérico
M_w	peso molecular medio ponderal
NB 3020	Nexbase® 3020, aceite base del Grupo III de Neste con un KV100 de 2,2 cSt
NB 3043	Nexbase® 3043, aceite base del Grupo III de Neste con un KV100 de 4,3 cSt
OLOA 9728X	Paquete DI para PCMO disponible comercialmente de Oronite
PCMO	Aceites de motor para turismos
PDI	Índice de polidispersidad
SMA	metacrilato de alquilo C16-20, todos lineales
VI	índice de viscosidad, medido de acuerdo con la Norma ISO 2909

Métodos de ensayo

[0097] Los polímeros basados en poli(met)acrilato de alquilo 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 patrones de metacrilato de polimetilo (PMMA) disponibles comercialmente. La determinación se efectúa mediante cromatografía de permeación en gel con THF como eluyente (caudal: 1 mL/min; volumen inyectado: 100 µl).

Columnas:	5 Columnas SDV 8 × 300 mm resp. 8 x 50 mm (compañía PSS en Mainz)
	Columna de Separación de Pico de 1 Disolvente 8 x 100 mm (compañía Shodex)

Nº	Tipo		Dimensión	Nº serie
Precolumna	SDV		8 X 50 mm	91121224
1	SDV LXL	10µ	8 X 300 mm	6013101
2	SDV LinL	10µ	8 X 300 mm	6082302
3	SDV 100Å	10µ	8 X 300 mm	0071401
4	SDV 100Å	10µ	8 X 300 mm	0070508
5	KF-800D		8 X 100 mm	2007012
Instrumentos:	Agilent Serie 1100		Bomba G1310A	
	PSS SECcurity		Desgasificador en línea 409-0024	
	Agilent Serie 1260		Automuestreador G1329B	
	Agilent Serie 1260		Detector UV G1314B	
Horno:	Agilent Serie 1100		Detector RI G1362A	
Eluyente:	Agilent Serie 1100Techlab		Módulo Control G1323B	
	Temperatura 35 °C		Columna horno K-5	
	Tetrahidrofurano			
Caudal:	El eluyente se destila continuamente y se hace circular mediante bomba			
Volumen inyectado:	1 ml/min			
Detección:	100 µl			
	RI: Temperatura 35 °C			
Volumen de retardo:	UV: Longitud de onda 239 nm			
Software:	0,175 ml (entre señal UV y RI)			
Concentración solución de muestra:	Software PSS WinGPC		2 g/L (Mw > 106: 1 g/L ... 0,5 g/L)	
Patrones:	PMMA (por ejemplo PSS (Mainz) o Polymer Laboratories)			
Concentración solución patrón:	1 g/l (para Mw > 106:		Muestra de 0,2 µL a 99,8 µL	
Patrón interno:	0,5 g/l, Mw > 2*106:			
	0,25 g/l) (distribución estrecha)			
	1,2-diclorobenceno →			

[0098] Las composiciones de aceite lubricante que incluyen los polímeros basados en poli(met)acrilato de alquilo de acuerdo con la presente invención y los ejemplos comparativos se caracterizaron con respecto a la viscosidad cinemática a 40 °C (KV40) y 100 °C (KV100) de acuerdo con la Norma ASTM D445, el índice de viscosidad (VI) de acuerdo con la Norma ASTM D 2270 y el punto de escurrimiento de acuerdo con la Norma ASTM D-5950.

[0099] Se caracterizaron, además, por sus viscosidades Brookfield a -40 °C de acuerdo con la Norma DIN 51398, su viscosidad aparente CCS (simulador de arranque en frío) a -30 °C de acuerdo con la Norma ASTM D 5293 y su límite elástico a - 35 °C de acuerdo con la Norma ASTM D-4684 (miniviscosímetro rotatorio - MRV-TP1).

[0100] Para mostrar la estabilidad al cizallamiento de las composiciones de aceite lubricante, se calculó el PSSI (siglas inglesas de 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 datos medidos de acuerdo con la Norma ASTM D-445/CEC L-45-A-99 ("Kegelrollenlager" - KRL, 20 horas a 60 °C, 5 KN, 1475 +/-25 rpm).

[0101] La estabilidad al cizallamiento de las composiciones de aceite lubricante se midió, además, de acuerdo con la Norma ASTM D-445/CEC-L-14 (inyector Bosch, 30 ciclos), y el PSSI se calculó de acuerdo con la Norma ASTM D 6022-01 (Práctica estándar para el cálculo del índice de estabilidad al cizallamiento permanente).

Síntesis de un polibutadieno hidrogenado hidroxilado

[0102] El macroalcohol preparado fue un polibutadieno hidrogenado con terminación en hidroxipropilo que tiene una masa molar media M_n = 4750 g/mol.

[0103] El macroalcohol se sintetizó mediante una polimerización aniónica de 1,3-butadieno con butillitio a 20-45 °C. Al alcanzar el grado de polimerización deseado, la reacción se detuvo añadiendo óxido de propileno y el litio se eliminó por precipitación con metanol. Posteriormente, el polímero se hidrogenó bajo una atmósfera de hidrógeno en presencia de un catalizador de metal noble a hasta 140°C y una presión de 200 bares. Una vez finalizada la hidrogenación, se eliminó el catalizador de metal noble y se extrajo el disolvente orgánico a presión reducida. Finalmente, se utilizó el aceite base NB 3020 para la dilución hasta un contenido de polímero del 70 % en peso.

[0104] El contenido de vinilo del macroalcohol fue del 61 %, el nivel de hidrogenación > 99 % y la funcionalidad OH > 98 %. Estos valores se determinaron mediante H-RMN (espectroscopia de resonancia nuclear).

Síntesis de macromonómero (MM)

[0105] En un aparato agitado de 2 L equipado con agitador Saber, tubo de entrada de aire, termopar con controlador, manta calefactora, columna que tiene un relleno aleatorio de espirales de alambre de 3 mm, divisor de vapor, termómetro superior, condensador de reflujo y enfriador de sustrato, se disuelven 1000 g del macroalcohol arriba descrito en 450 g de metacrilato de metilo (MMA) mediante agitación a 60 °C. Se añaden a la solución 20 ppm de radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo y 200 ppm de éter monometílico de hidroquinona. Después de calentar a reflujo de MMA (temperatura inferior de aproximadamente 110 °C) mientras se hace pasar aire a través para la estabilización, se separan por destilación aproximadamente 20 g de MMA para el secado azeotrópico. Después de enfriar a 95 °C, se añaden 0,30 g de $LiOCH_3$ y la mezcla se calienta nuevamente a reflujo. Después de un tiempo de reacción de aproximadamente 1 hora, la temperatura de la parte superior ha descendido a ~64 °C debido a la formación de metanol. El azeótropo de metanol/MMA formado se separa por destilación constantemente hasta que se establece nuevamente una temperatura de la parte superior constante de aproximadamente 100 °C. A esta temperatura, la mezcla se deja reaccionar durante una hora más. Para un tratamiento posterior, la mayor parte del MMA se extrae a presión reducida. Los residuos de catalizador insolubles se eliminan mediante filtración a presión (filtro de profundidad Seitz T1000). En consecuencia, se tuvo en cuenta el contenido de NB 3020 "arrastrado" en las síntesis de copolímeros descritas más adelante.

Síntesis del Ejemplo 1

[0106] 62,70 g de NB3043, 26,00 g de aceite del Grupo II/III, 28,40 g de MM (70 % en Nexbase 3020), 7,00 g de LMA, 8,70 g de SMA, 0,10 g de estireno, 61,20 g de BMA y 0,30 g de MMA se colocaron en un matraz de vidrio de 4 bocas equipado con un agitador, un sensor de temperatura y un tubo de nitrógeno, así como un condensador de reflujo. El matraz se lavó con nitrógeno y se calentó a 90 °C. Posteriormente, se añadieron 1,16 g de una solución al 10 % de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo en NB3043 para iniciar la reacción y se añadió una mezcla compuesta por 0,10 g de MM (70 % en NB 3020), 7,00 g de LMA, 8,80 g de SMA, 0,20 g de estireno, 61,20 g de BMA, 0,6 g de MMA, 57,0 g de NB3043 y 20,8 g de aceite del Grupo II/III a lo largo de un periodo de 180 minutos. Simultáneamente, se añadió una segunda mezcla de 0,27 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo y 2,45 g de NB3043 a lo largo de un periodo de 240 min.

[0107] 240 minutos después del inicio de la reacción, se añadieron otros 87,5 g de NB3043 a lo largo de un periodo de 120 minutos. Simultáneamente, se añadió una mezcla de 0,35 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo y 3,15 g

de NB3043 a lo largo de un periodo de 180 minutos. 60 minutos después del inicio de la segunda alimentación, se añadió una mezcla de 1,10 g de LMA y 2,57 g de SMA al extremo inferior para ayudar a reducir los residuos de BMA.

[0108] La mezcla se agitó durante la noche a 90 °C. Al día siguiente, se añadieron 256,90 g de NB3043 al matraz y se agitó durante aproximadamente 90 minutos a 90 °C, antes de transferir el lote a una botella de vidrio.

Síntesis del Ejemplo 2

[0109] 62,70 g de NB3043, 26,00 g de aceite del grupo II/III, 28,40 g de MM (70 % en Nexbase 3020), 15,70 g de SMA, 0,10 g de estireno, 61,20 g de BMA y 0,30 g de MMA se colocaron en un matraz de vidrio de 4 bocas equipado con un agitador, un sensor de temperatura y un tubo de nitrógeno, así como un condensador de reflujo. El matraz se lavó con nitrógeno y se calentó a 90 °C. Posteriormente, se añadieron 1,16 g de una solución al 10 % de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo en NB3043 para iniciar la reacción y se añadió una mezcla que consistía en 0,10 g de MM (70 % en NB 3020), 15,80 g de SMA, 0,20 g de estireno, 61,20 g de BMA, 0,60 g de MMA, 57,00 g de NB3043 y 20,80 g de aceite del grupo II/III a lo largo de un periodo de 180 minutos. Simultáneamente, se añadió una segunda mezcla de 0,27 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo y 2,45 g de NB3043 a lo largo de un periodo de 240 min.

[0110] 240 minutos después del inicio de la reacción, se añadieron otros 87,50 g de NB3043 a lo largo de un periodo de 120 minutos. Simultáneamente, se añadió una mezcla de 0,35 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo y 3,15 g de NB3043 a lo largo de un periodo de 180 minutos. 60 minutos después del inicio de la segunda alimentación, se añadió una mezcla de 1,10 g de LMA y 2,60 g de SMA al extremo inferior para ayudar a reducir los residuos de BMA.

[0111] La mezcla se agitó durante la noche a 90 °C. Al día siguiente, se añadieron 256,90 g de NB3043 al matraz y se agitó durante aproximadamente 90 minutos a 90 °C, antes de transferir el lote a una botella de vidrio.

Síntesis del Ejemplo 3

[0112] 62,60 g de NB3043, 26,00 g de aceite del Grupo II/III, 29,00 g de MM (70 % en Nexbase 3020), 11,30 g de LMA, 4,80 g de SMA, 0,10 g de estireno, 60,60 g de BMA y 0,30 g de MMA se colocaron en un matraz de vidrio de 4 bocas equipado con un agitador, un sensor de temperatura y un tubo de nitrógeno, así como un condensador de reflujo. El matraz se lavó con nitrógeno y se calentó a 90 °C. Posteriormente, se añadieron 1,17 g de una solución al 10 % de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo en NB3043 para iniciar la reacción y se añadió una mezcla que consistía en 0,10 g de MM (70 % en NB 3020), 11,30 g de LMA, 4,80 g de SMA, 0,20 g de estireno, 60,60 g de BMA, 0,60 g de MMA, 56,90 g de NB3043 y 20,80 g de aceite del grupo II/III a lo largo de un periodo de 180 minutos. Simultáneamente, se añadió una segunda mezcla de 0,27 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo y 2,45 g de NB3043 a lo largo de un periodo de 240 min.

[0113] 240 minutos después del inicio de la reacción, se añadieron otros 87,50 g de NB3043 a lo largo de un periodo de 120 minutos. Simultáneamente, se añadió una mezcla de 0,35 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo y 3,15 g de NB3043 a lo largo de un periodo de 180 minutos. 60 minutos después del inicio de la segunda alimentación, se añadió una mezcla de 1,10 g de LMA y 2,60 g de SMA al extremo inferior para ayudar a reducir los residuos de BMA.

[0114] La mezcla se agitó durante la noche a 90 °C. Al día siguiente, se añadieron 256,90 g de NB3043 al matraz y se agitó durante aproximadamente 90 minutos a 90 °C, antes de transferir el lote a una botella de vidrio.

Síntesis del Ejemplo 4

[0115] 64,20 g de NB3043, 26,00 g de aceite del Grupo II/III, 23,30 g de MM (70 % en Nexbase 3020), 9,09 g de IDMA, 16,40 g de SMA, 0,10 g de estireno, 55,10 g de BMA y 0,20 g de MMA se colocaron en un matraz de vidrio de 4 bocas equipado con un agitador, un sensor de temperatura y un tubo de nitrógeno, así como un condensador de reflujo. El matraz se lavó con nitrógeno y se calentó a 90 °C. Posteriormente, se añadieron 1,15 g de una solución al 10 % de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo en NB3043 para iniciar la reacción y se añadió una mezcla que consistía en 0,10 g de MM (70 % en NB 3020), 8,92 g de IDMA, 16,10 g de SMA, 0,20 g de estireno, 54,10 g de BMA, 0,20 g de MMA, 58,30 g de NB3043 y 21,30 g de aceite del grupo II/III a lo largo de un periodo de 180 minutos. Simultáneamente, se añadió una segunda mezcla de 0,28 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo y 2,51 g de NB3043 a lo largo de un periodo de 240 min.

[0116] 240 minutos después del inicio de la reacción, se añadieron otros 88,40 g de NB3043 a lo largo de un periodo de 120 minutos. Simultáneamente, se añadió una mezcla de 0,35 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo y 3,15 g de NB3043 a lo largo de un periodo de 180 minutos. 60 minutos después del inicio de la segunda alimentación, se añadió una mezcla de 1,10 g de LMA y 2,60 g de SMA al extremo inferior para ayudar a reducir los residuos de BMA.

[0117] La mezcla se agitó durante la noche a 90 °C. Al día siguiente, se añadieron 259,50 g de NB3043 al matraz y se agitó durante aproximadamente 90 minutos a 90 °C, antes de transferir el lote a una botella de vidrio.

Síntesis del Ejemplo 5

[0118] 62,70 g de NB3043, 26,00 g de aceite del Grupo II/III, 28,40 g de MM (70 % en Nexbase 3020), 12,70 g de LMA, 3,10 g de SMA, 0,10 g de estireno, 61,20 g de BMA y 0,30 g de MMA se colocaron en un matraz de vidrio de 4 bocas equipado con un agitador, un sensor de temperatura y un tubo de nitrógeno, así como un condensador de reflujo. El matraz se lavó con nitrógeno y se calentó a 90 °C. Posteriormente, se añadieron 1,16 g de una solución al 10 % de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo en NB3043 para iniciar la reacción y se añadió una mezcla que consistía en 0,10 g de MM (70 % en NB 3020), 12,70 g de LMA, 3,10 g de SMA, 0,20 g de estireno, 61,20 g de BMA, 0,60 g de MMA, 57,00 g de NB3043 y 20,80 g de aceite del grupo II/III a lo largo de un periodo de 180 minutos. Simultáneamente, se añadió una segunda mezcla de 0,27 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo y 2,45 g de NB3043 a lo largo de un periodo de 240 min.

[0119] 240 minutos después del inicio de la reacción, se añadieron otros 87,50 g de NB3043 a lo largo de un periodo de 120 minutos. Simultáneamente, se añadió una mezcla de 0,35 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo y 3,15 g de NB3043 a lo largo de un periodo de 180 minutos. 60 minutos después del inicio de la segunda alimentación, se añadió una mezcla de 1,10 g de LMA y 2,60 g de SMA al extremo inferior para ayudar a reducir los residuos de BMA.

[0120] La mezcla se agitó durante la noche a 90 °C. Al día siguiente, se añadieron 256,90 g de NB3043 al matraz y se agitó durante aproximadamente 90 minutos a 90 °C, antes de transferir el lote a una botella de vidrio.

Síntesis del Ejemplo 6 (Comparativo)

[0121] 62,70 g de NB3043, 25,90 g de aceite del Grupo II/III, 27,90 g de MM (70 % en Nexbase 3020), 1,20 g de LMA, 22,00 g de SMA, 0,10 g de estireno, 54,00 g de BMA y 0,30 g de MMA se colocaron en un matraz de vidrio de 4 bocas equipado con un agitador, un sensor de temperatura y un tubo de nitrógeno, así como un condensador de reflujo. El matraz se lavó con nitrógeno y se calentó a 90 °C. Posteriormente, se añadieron 1,16 g de una solución al 10 % de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo en NB3043 para iniciar la reacción y se añadió una mezcla que consistía en 0,10 g de MM (70 % en NB 3020), 1,20 g de LMA, 22,00 g de SMA, 0,20 g de estireno, 54,00 g de BMA, 0,6 g de MMA, 57,1 g de NB3043 y 20,8 g de aceite del grupo II/III a lo largo de un periodo de 180 minutos. Simultáneamente, se añadió una segunda mezcla de 0,27 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo y 2,46 g de NB3043 a lo largo de un periodo de 240 minutos.

[0122] 240 minutos después del inicio de la reacción, se añadieron otros 87,5 g de NB3043 a lo largo de un periodo de 120 minutos. Simultáneamente, se añadió una mezcla de 0,35 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo y 3,15 g de NB3043 a lo largo de un periodo de 180 minutos.

[0123] La mezcla se agitó durante la noche a 90 °C. Al día siguiente, se añadieron 256,90 g de NB3043 al matraz y se agitó durante aproximadamente 90 minutos a 90 °C, antes de transferir el lote a una botella de vidrio.

Síntesis del Ejemplo 7 (Comparativo)

[0124] 62,70 g de NB3043, 25,90 g de aceite del grupo II/III, 27,90 g de MM (70 % en Nexbase 3020), 8,58 g de IDMA, 1,20 g de LMA, 22,00 g de SMA, 0,20 g de estireno, 45,40 g de BMA y 0,20 g de MMA se colocaron en un matraz de vidrio de 4 bocas equipado con un agitador, un sensor de temperatura y un tubo de nitrógeno, así como un condensador de reflujo. El matraz se lavó con nitrógeno y se calentó a 90 °C. Posteriormente, se añadieron 1,16 g de una solución al 10 % de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo en NB3043 para iniciar la reacción y se añadió una mezcla que consistía en 0,10 g de MM (70 % en NB 3020), 8,58 g de IDMA, 1,20 g de LMA, 22,00 g de SMA, 0,20 g de estireno, 45,40 g de BMA, 0,60 g de MMA, 57,10 g de NB3043 y 20,80 g de aceite del grupo II/III a lo largo de un periodo de 180 minutos. Simultáneamente, se añadió una segunda mezcla de 0,27 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo y 2,46 g de NB3043 a lo largo de un periodo de 240 minutos.

[0125] 240 minutos después del inicio de la reacción, se añadieron otros 87,50 g de NB3043 a lo largo de un periodo de 120 minutos. Simultáneamente, se añadió una mezcla de 0,35 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo y 3,15 g de NB3043 a lo largo de un periodo de 180 minutos.

[0126] La mezcla se agitó durante la noche a 90 °C. Al día siguiente, se añadieron 256,90 g de NB3043 al matraz y se agitó durante aproximadamente 90 minutos a 90 °C, antes de transferir el lote a una botella de vidrio.

Síntesis del Ejemplo 8 (Comparativo)

[0127] 62,70 g de NB3043, 25,90 g de aceite del grupo II/III, 27,90 g de MM (70 % en Nexbase 3020), 12,87 g de IDMA, 1,20 g de LMA, 22,00 g de SMA, 0,10 g de estireno, 41,10 g de BMA y 0,20 g de MMA se colocaron en un matraz de vidrio de 4 bocas equipado con un agitador, un sensor de temperatura y un tubo de nitrógeno, así como un condensador de reflujo. El matraz se lavó con nitrógeno y se calentó a 90 °C. Posteriormente, se añadieron 1,16 g de una solución al 10 % de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo en NB3043 para iniciar la reacción y se añadió una mezcla que consistía en 0,10 g de MM (70 % en NB 3020), 12,87 g de IDMA, 1,20 g de LMA, 22,00 g de SMA, 0,20 g de estireno, 41,10 g de BMA, 0,60 g de MMA, 57,10 g de NB3043 y 20,90 g de aceite del grupo II/III a lo largo de un

periodo de 180 minutos. Simultáneamente, se añadió una segunda mezcla de 0,27 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo y 2,46 g de NB3043 a lo largo de un periodo de 240 minutos.

[0128] 240 minutos después del inicio de la reacción, se añadieron otros 87,50 g de NB3043 a lo largo de un periodo de 120 minutos. Simultáneamente, se añadió una mezcla de 0,35 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo y 3,15 g de NB3043 a lo largo de un periodo de 180 minutos.

[0129] La mezcla se agitó durante la noche a 90 °C. Al día siguiente, se añadieron 256,90 g de NB3043 al matraz y se agitó durante aproximadamente 90 minutos a 90 °C, antes de transferir el lote a una botella de vidrio.

Síntesis del Ejemplo 9 (Comparativo)

[0130] 65,30 g de NB3043, 26,90 g de aceite del grupo II/III, 27,90 g de MM (70 % en Nexbase 3020), 13,60 g de LMA, 7,00 g de AA C16-18, 0,10 g de estireno, 60,00 g de BMA y 0,30 g de MMA se colocaron en un matraz de vidrio de 4 bocas equipado con un agitador, un sensor de temperatura y un tubo de nitrógeno, así como un condensador de reflujo. El matraz se lavó con nitrógeno y se calentó a 90 °C. Posteriormente, se añadieron 1,20 g de una solución al 10 % de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo en NB3043 para iniciar la reacción y se añadió una mezcla que consistía en 0,10 g de MM (70 % en NB 3020), 13,60 g de LMA, 0,20 g de estireno, 60,00 g de BMA, 0,60 g de MMA, 54,50 g de NB3043 y 19,90 g de aceite del grupo II/III a lo largo de un periodo de 180 minutos. Simultáneamente, se añadió una segunda mezcla de 0,26 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo y 2,35 g de NB3043 a lo largo de un periodo de 240 minutos.

[0131] 240 minutos después del inicio de la reacción, se añadieron otros 87,50 g de NB3043 a lo largo de un periodo de 120 minutos. Simultáneamente, se añadió una mezcla de 0,35 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo y 3,15 g de NB3043 a lo largo de un periodo de 180 minutos.

[0132] La mezcla se agitó durante la noche a 90 °C. Al día siguiente, se añadieron 257,00 g de NB3043 al matraz y se agitó durante aproximadamente 90 minutos a 90 °C, antes de transferir el lote a una botella de vidrio.

Síntesis del Ejemplo 10

[0133] 62,80 g de NB3043, 26,00 g de aceite del Grupo II/III, 28,40 g de MM (70 % en Nexbase 3020), 10,63 g de IDMA, 10,10 g de LMA, 7,40 g de SMA, 0,10 g de estireno, 49,00 g de BMA y 0,20 g de MMA se colocaron en un matraz de vidrio de 4 bocas equipado con un agitador, un sensor de temperatura y un tubo de nitrógeno, así como un condensador de reflujo. El matraz se lavó con nitrógeno y se calentó a 90 °C. Posteriormente, se añadieron 1,95 g de una solución al 10 % de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo en NB3043 para iniciar la reacción y se añadió una mezcla que consistía en 0,10 g de MM (70 % en NB 3020), 10,63 g de IDMA, 10,10 g de LMA, 7,40 g de SMA, 0,30 g de estireno, 49,00 g de BMA, 0,20 g de MMA, 0,16 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo en 1,40 g de NB3043, 56,90 g de NB3043 y 20,80 g de aceite del grupo II/III a lo largo de un periodo de 180 minutos.

[0134] 240 minutos después del inicio de la reacción, se añadieron otros 87,50 g de NB3043 con 0,35 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo en 3,15 g de NB3043 a lo largo de un periodo de 180 minutos. 120 minutos después de la adición, se añadieron 0,35 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo.

[0135] La mezcla se agitó durante la noche a 90 °C. Al día siguiente, se añadieron 256,20 g de NB3043 al matraz y se agitó durante aproximadamente 90 minutos a 90 °C, antes de transferir el lote a una botella de vidrio.

Síntesis del Ejemplo 11

[0136] 63,20 g de NB3043, 25,00 g de aceite del grupo II/III, 17,40 g de MM (70 % en Nexbase 3020), 10,11 g de IDMA, 5,30 g de LMA, 12,20 g de SMA, 0,10 g de estireno, 53,40 g de BMA y 0,20 g de MMA se colocaron en un matraz de vidrio de 4 bocas equipado con un agitador, un sensor de temperatura y un tubo de nitrógeno, así como un condensador de reflujo. El matraz se lavó con nitrógeno y se calentó a 90 °C. Posteriormente, se añadieron 1,87 g de una solución al 10 % de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo en NB3043 para iniciar la reacción y se añadió una mezcla que consistía en 0,10 g de MM (70 % en NB 3020), 10,11 g de IDMA, 5,30 g de LMA, 12,30 g de SMA, 0,30 g de estireno, 53,40 g de BMA, 0,20 g de MMA, 0,16 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo en 1,47 g de NB3043, 59,70 g de NB3043 y 21,80 g de aceite del grupo II/III a lo largo de un periodo de 180 minutos.

[0137] 240 minutos después del inicio de la reacción, se añadieron otros 87,50 g de NB3043 con 0,35 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo en 3,15 g de NB3043 a lo largo de un periodo de 180 minutos. 120 minutos después de la adición, se añadieron 0,35 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo.

[0138] La mezcla se agitó durante la noche a 90 °C. Al día siguiente, se añadieron 256,20 g de NB3043 al matraz y se agitó durante aproximadamente 90 minutos a 90 °C, antes de transferir el lote a una botella de vidrio.

Síntesis del Ejemplo 12

[0139] 47,80 g de NB3043, 40,30 g de aceite del grupo II/III, 17,40 g de MM (70 % en Nexbase 3020), 21,87 g de IDMA, 5,30 g de LMA, 12,20 g de SMA, 0,10 g de estireno, 53,40 g de BMA y 0,20 g de MMA se colocaron en un matraz de vidrio de 4 bocas equipado con un agitador, un sensor de temperatura y un tubo de nitrógeno, así como un condensador de reflujo. El matraz se lavó con nitrógeno y se calentó a 90 °C. Posteriormente, se añadieron 1,87 g de una solución al 10 % de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo en NB3043 para iniciar la reacción y se añadió una mezcla que consistía en 0,10 g de MM (70 % en NB 3020), 10,11 g de IDMA, 5,30 g de LMA, 12,30 g de SMA, 0,30 g de estireno, 53,40 g de BMA, 0,20 g de MMA, 0,16 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo en 1,47 g de NB3043, 59,70 g de NB3043 y 21,80 g de aceite del grupo II/III a lo largo de un periodo de 180 minutos.

[0140] 240 minutos después del inicio de la reacción, se añadieron otros 87,50 g de NB3043 con 0,35 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo en 3,15 g de NB3043 a lo largo de un periodo de 180 minutos. 120 minutos después de la adición, se añadieron 0,35 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo.

[0141] La mezcla se agitó durante la noche a 90 °C. Al día siguiente, se añadieron 256,20 g de NB3043 al matraz y se agitó durante aproximadamente 90 minutos a 90 °C, antes de transferir el lote a una botella de vidrio.

Síntesis del Ejemplo 13

[0142] 61,39 g de NB3043, 25,46 g de aceite del grupo II/III, 22,41 g de MM (70 % en Nexbase 3020), 0,17 g de LMA, 17,32 g de SMA, 7,33 g de IDMA, 0,12 g de estireno, 53,03 g de BMA y 0,15 g de MMA se colocaron en un matraz de vidrio de 4 bocas equipado con un agitador, un sensor de temperatura y un tubo de nitrógeno, así como un condensador de reflujo. El matraz se lavó con nitrógeno y se calentó a 90 °C. Posteriormente, se añadieron 1,00 g de una solución al 10 % de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo en NB3043 para iniciar la reacción y se añadió una mezcla que consistía en 0,09 g de MM (70 % en NB 3020), 0,18 g de LMA, 17,32 g de SMA, 8,75 g de IDMA, 0,23 g de estireno, 53,03 g de BMA, 0,19 g de MMA, 55,91 g de NB3043 y 21,34 g de aceite del grupo II/III a lo largo de un periodo de 180 minutos. Simultáneamente, se añadió una segunda mezcla de 0,28 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo y 2,51 g de NB3043 a lo largo de un periodo de 240 minutos.

[0143] 240 minutos después del inicio de la reacción, se añadieron otros 86,83 g de NB3043 con 0,35 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo a lo largo de un periodo de 90 minutos.

[0144] La mezcla se agitó durante la noche a 90 °C. Al día siguiente, se añadieron 260,49 g de NB3043 al matraz y se agitó durante aproximadamente 90 minutos a 90 °C, antes de transferir el lote a una botella de vidrio.

Síntesis del Ejemplo 14

[0145] 61,39 g de NB3043, 25,46 g de aceite del grupo II/III, 22,42 g de MM (70 % en Nexbase 3020), 0,17 g de LMA, 17,32 g de SMA, 10,99 g de IDMA, 0,12 g de estireno, 48,64 g de BMA y 0,15 g de MMA se colocaron en un matraz de vidrio de 4 bocas equipado con un agitador, un sensor de temperatura y un tubo de nitrógeno, así como un condensador de reflujo. El matraz se lavó con nitrógeno y se calentó a 90 °C. Posteriormente, se añadieron 1,00 g de una solución al 10 % de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo en NB3043 para iniciar la reacción y se añadió una mezcla que consistía en 0,07 g de MM (70 % en NB 3020), 0,18 g de LMA, 17,33 g de SMA, 13,13 g de IDMA, 0,23 g de estireno, 48,66 g de BMA, 0,19 g de MMA, 55,91 g de NB3043 y 21,34 g de aceite del grupo II/III a lo largo de un periodo de 180 minutos. Simultáneamente, se añadió una segunda mezcla de 0,28 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo y 2,51 g de NB3043 a lo largo de un periodo de 240 minutos.

[0146] 240 minutos después del inicio de la reacción, se añadieron otros 86,85 g de NB3043 con 0,35 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo a lo largo de un periodo de 90 minutos.

[0147] La mezcla se agitó durante la noche a 90 °C. Al día siguiente, se añadieron 259,95 g de NB3043 al matraz y se agitó durante aproximadamente 90 minutos a 90 °C, antes de transferir el lote a una botella de vidrio.

Síntesis del Ejemplo 15

[0148] 61,39 g de NB3043, 25,46 g de aceite del grupo II/III, 22,41 g de MM (70 % en Nexbase 3020), 5,25 g de LMA, 12,25 g de SMA, 7,33 g de IDMA, 0,12 g de estireno, 53,03 g de BMA y 0,15 g de MMA se colocaron en un matraz de vidrio de 4 bocas equipado con un agitador, un sensor de temperatura y un tubo de nitrógeno, así como un condensador de reflujo. El matraz se lavó con nitrógeno y se calentó a 90 °C. Posteriormente, se añadieron 1,00 g de una solución al 10 % de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo en NB3043 para iniciar la reacción y se añadió una mezcla que consistía en 0,09 g de MM (70 % en NB 3020), 5,25 g de LMA, 12,25 g de SMA, 8,75 g de IDMA, 0,23 g de estireno, 53,03 g de BMA, 0,19 g de MMA, 55,91 g de NB3043 y 21,34 g de aceite del grupo II/III a lo largo de un periodo de 180 minutos. Simultáneamente, se añadió una segunda mezcla de 0,28 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo y 2,51 g de NB3043 a lo largo de un periodo de 240 minutos.

[0149] 240 minutos después del inicio de la reacción, se añadieron otros 86,83 g de NB3043 con 0,35 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo a lo largo de un periodo de 90 minutos.

[0150] La mezcla se agitó durante la noche a 90 °C. Al día siguiente, se añadieron 260,49 g de NB3043 al matraz y se agitó durante aproximadamente 90 minutos a 90 °C, antes de transferir el lote a una botella de vidrio.

Síntesis del Ejemplo 16

[0151] 61,39 g de NB3043, 25,46 g de aceite del grupo II/III, 22,42 g de MM (70 % en Nexbase 3020), 5,25 g de LMA, 12,25 g de SMA, 10,99 g de IDMA, 0,12 g de estireno, 48,64 g de BMA y 0,15 g de MMA se colocaron en un matraz de vidrio de 4 bocas equipado con un agitador, un sensor de temperatura y un tubo de nitrógeno, así como un condensador de reflujo. El matraz se lavó con nitrógeno y se calentó a 90 °C. Posteriormente, se añadieron 1,00 g de una solución al 10 % de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo en NB3043 para iniciar la reacción y se añadió una mezcla que consistía en 0,07 g de MM (70 % en NB 3020), 5,25 g de LMA, 12,25 g de SMA, 13,13 g de IDMA, 0,23 g de estireno, 48,66 g de BMA, 0,19 g de MMA, 55,91 g de NB3043 y 21,34 g de aceite del grupo II/III a lo largo de un periodo de 180 minutos. Simultáneamente, se añadió una segunda mezcla de 0,28 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo y 2,51 g de NB3043 a lo largo de un periodo de 240 minutos.

[0152] 240 minutos después del inicio de la reacción, se añadieron otros 86,65 g de NB3043 con 0,35 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo a lo largo de un periodo de 90 minutos.

[0153] La mezcla se agitó durante la noche a 90 °C. Al día siguiente, se añadieron 259,95 g de NB3043 al matraz y se agitó durante aproximadamente 90 minutos a 90 °C, antes de transferir el lote a una botella de vidrio.

Síntesis del Ejemplo 17

[0154] 86,89 g de aceite 100N, 22,41 g de MM (70 % en Nexbase 3020), 0,17 g de LMA, 17,32 g de SMA, 1,67 g de IDMA, 0,12 g de estireno, 60,12 g de BMA y 0,15 g de MMA se colocaron en un matraz de vidrio de 4 bocas equipado con un agitador, un sensor de temperatura y un tubo de nitrógeno, así como un condensador de reflujo. El matraz se lavó con nitrógeno y se calentó a 90 °C. Después de ello, se añadió 1,00 g de una solución al 10 % de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo en aceite 100N para iniciar la reacción y se añadió una mezcla que consistía en 0,09 g de MM (70 % en NB 3020), 0,18 g de LMA, 17,32 g de SMA, 1,66 g de IDMA, 0,23 g de estireno, 60,12 g de BMA, 0,19 g de MMA, 77,25 g de aceite 100N a lo largo de un periodo de 180 minutos. Simultáneamente, se añadió una segunda mezcla de 0,28 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo y 2,51 g de NB3043 a lo largo de un periodo de 240 minutos.

[0155] 240 minutos después del inicio de la reacción, se añadieron otros 87,20 g de aceite 100N con 0,35 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo a lo largo de un periodo de 90 minutos.

[0156] La mezcla se agitó durante la noche a 90 °C. Al día siguiente, se añadieron 261,59 g de aceite 100N al matraz y se agitó durante aproximadamente 90 minutos a 90 °C, antes de transferir el lote a una botella de vidrio.

Síntesis del Ejemplo 18

[0157] 86,89 g de aceite 100N, 24,94 g de MM (70 % en Nexbase 3020), 0,18 g de LMA, 17,51 g de SMA, 1,68 g de IDMA, 0,13 g de estireno, 58,11 g de BMA y 0,16 g de MMA se colocaron en un matraz de vidrio de 4 bocas equipado con un agitador, un sensor de temperatura y un tubo de nitrógeno, así como un condensador de reflujo. El matraz se lavó con nitrógeno y se calentó a 90 °C. Después de ello, se añadió 1,00 g de una solución al 10 % de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo en aceite 100N para iniciar la reacción y se añadió una mezcla que consistía en 5,26 g de MM (70 % en NB 3020), 0,18 g de LMA, 17,10 g de SMA, 1,64 g de IDMA, 0,22 g de estireno, 56,76 g de BMA, 0,19 g de MMA, 77,20 g de aceite 100N a lo largo de un periodo de 180 minutos. Simultáneamente, se añadió una segunda mezcla de 0,28 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo y 2,56 g de NB3043 a lo largo de un periodo de 240 minutos.

[0158] 240 minutos después del inicio de la reacción, se añadieron otros 87,78 g de aceite 100N con 0,35 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo a lo largo de un periodo de 90 minutos.

[0159] La mezcla se agitó durante la noche a 90 °C. Al día siguiente, se añadieron 263,34 g de aceite 100N al matraz y se agitó durante aproximadamente 90 minutos a 90 °C, antes de transferir el lote a una botella de vidrio.

Síntesis del Ejemplo 19

[0160] 86,89 g de aceite 100N, 24,67 g de MM (70 % en Nexbase 3020), 0,17 g de LMA, 17,16 g de SMA, 1,65 g de IDMA, 0,15 g de estireno, 58,67 g de BMA y 0,15 g de MMA se colocaron en un matraz de vidrio de 4 bocas equipado con un agitador, un sensor de temperatura y un tubo de nitrógeno, así como un condensador de reflujo. El matraz se lavó con nitrógeno y se calentó a 90 °C. Después de ello, se añadió 1,00 g de una solución al 10 % de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo en aceite 100N para iniciar la reacción y se añadió una mezcla que consistía en 0,09 g de MM (70 % en NB 3020), 0,18 g de LMA, 17,52 g de SMA, 1,68 g de IDMA, 0,20 g de estireno, 59,92 g de BMA, 0,20

g de MMA, 77,25 g de aceite 100N a lo largo de un periodo de 180 minutos. Simultáneamente, se añadió una segunda mezcla de 0,28 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo y 2,51 g de NB3043 a lo largo de un periodo de 240 minutos.

[0161] 240 minutos después del inicio de la reacción, se añadieron otros 87,36 g de aceite 100N con 0,35 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo a lo largo de un periodo de 90 minutos.

[0162] La mezcla se agitó durante la noche a 90 °C. Al día siguiente, se añadieron 262,09 g de aceite 100N al matraz y se agitó durante aproximadamente 90 minutos a 90 °C, antes de transferir el lote a una botella de vidrio.

Síntesis del Ejemplo 20

[0163] 86,89 g de aceite 100N, 26,91 g de MM (70 % en Nexbase 3020), 0,17 g de LMA, 17,01 g de SMA, 1,63 g de IDMA, 0,13 g de estireno, 57,30 g de BMA y 0,15 g de MMA se colocaron en un matraz de vidrio de 4 bocas equipado con un agitador, un sensor de temperatura y un tubo de nitrógeno, así como un condensador de reflujo. El matraz se lavó con nitrógeno y se calentó a 90 °C. Después de ello, se añadió 1,00 g de una solución al 10 % de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo en aceite 100N para iniciar la reacción y se añadió una mezcla que consistía en 0,09 g de MM (70 % en NB 3020), 0,18 g de LMA, 17,72 g de SMA, 1,70 g de IDMA, 0,22 g de estireno, 59,69 g de BMA, 0,20 g de MMA, 77,25 g de aceite 100N a lo largo de un periodo de 180 minutos. Simultáneamente, se añadió una segunda mezcla de 0,28 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo y 2,51 g de NB3043 a lo largo de un periodo de 240 minutos.

[0164] 240 minutos después del inicio de la reacción, se añadieron otros 87,54 g de aceite 100N con 0,35 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo a lo largo de un periodo de 90 minutos.

[0165] La mezcla se agitó durante la noche a 90 °C. Al día siguiente, se añadieron 262,61 g de aceite 100N al matraz y se agitó durante aproximadamente 90 minutos a 90 °C, antes de transferir el lote a una botella de vidrio.

[0166] Las composiciones de los polímeros basados en poli(met)acrilato de alquilo resultantes se resumen en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1: Composiciones de los polímeros basados en poli(met)acrilato de alquilo preparados de acuerdo con la presente invención.

Ejemplo nº	MM[%]	MMA[%]	BMA[%]	IDMA[%]	LMA[%]	SMA[%]	Estireno[%]
1	11,2	0,5	68,5	--	8,4	11,2	0,2
2	11,2	0,5	68,5	--	0,6	19,0	0,2
3	11,4	0,5	67,9	--	13,2	6,8	0,2
4	9,0	0,2	60,6	10,0	0,6	19,4	0,2
5	11,2	0,5	68,5	--	14,8	4,8	0,2
6(CE)	11,2	0,5	61,6	--	1,4	25,1	0,2
7 (CE)	11,2	0,5	51,8	9,8	1,4	25,1	0,2
8(CE)	11,2	0,5	46,9	14,7	1,4	25,1	0,2
9(CE)	11,2	0,5	68,5	--	15,6	4,0*)	0,2
10	11,4	0,2	56,0	12,2	11,5	8,5	0,2
11	7,0	0,2	61,0	11,6	6,0	14,0	0,2
12	7,0	0,2	56,0	16,6	6,0	14,0	0,2
13	9,0	0,2	60,6	10,0	0,2	19,8	0,2
14	9,0	0,2	55,6	15,0	0,2	19,8	0,2
15	9,0	0,2	60,6	10,0	6,0	14,0	0,2
16	9,0	0,2	55,6	15,0	6,0	14,0	0,2
17	9,0	0,2	68,7	1,9	0,2	19,8	0,2
18	12,0	0,2	65,7	1,9	0,2	19,8	0,2
19	10,0	0,2	67,7	1,9	0,2	19,8	0,2
20	11,0	0,2	66,7	1,9	0,2	19,8	0,2

*) se utilizó acrilato de alquilo C16/18 en lugar de metacrilato de estearilo

CE = ejemplo comparativo

[0167] A menos que se indique lo contrario, el término "%" significa % en p (% en peso).

[0168] Los Ejemplos 1-5 y 10-20 están de acuerdo con la presente invención. Los Ejemplos 6-8 son ejemplos comparativos, ya que comprenden contenidos de SMA que son superiores a los intervalos reivindicados. El Ejemplo 9 es un ejemplo comparativo, ya que comprende acrilato de alquilo C16/18 en lugar de metacrilato de alquilo.

[0169] Características típicas de los polímeros basados en poli(met)acrilato de alquilo resultantes, tales como los pesos moleculares medios ponderales M_w, los pesos moleculares medios numéricos M_n y sus índices de polidispersidad (PDIs), se resumen en la siguiente Tabla 2.

Tabla 2: Características típicas de los polímeros basados en poli(met)acrilato de alquilo de la presente invención:

Ejemplo nº	**M_w** **[g/mol]**	**M_n** **[g/mol]**	**PDI**
1	740.000	150.000	5,0
2	772.000	144.000	5,4
3	688.000	152.000	4,5
4	731.000	140.000	5,2
5	511.000	131.000	3,9
6(CE)	738.000	119.000	6,2
7(CE)	744.000	127.000	5,9
8(CE)	735.000	126.000	5,8
9(CE)	620.000	125.000	5,0
10	585.000	139.000	4,2
11	586.000	140.000	4,2
12	559.000	129.000	4,3
13	791.000	127.000	6,2
14	751.000	132.000	5,7
15	686.000	130.000	5,3
16	644.000	128.000	5,0
17	829.000	142.000	5,9
18	870.000	134.000	6,5
19	812.000	138.000	5,9
20	815.000	138.000	5,9
CE = ejemplo comparativo			

[0170] Los ejemplos de acuerdo con la presente invención mostraron pesos moleculares medios ponderales en el intervalo de 511.000 g/mol (Ejemplo 5) y 870.000 g/mol (Ejemplo 18).

Evaluación de mejoradores de la IV en formulaciones

[0171] Para demostrar el efecto de los polímeros basados en poli(metacrilato de alquilo) de acuerdo con la presente invención sobre el rendimiento de las composiciones de aceite lubricante, se prepararon diferentes ejemplos de formulación A y se midieron los valores correspondientes. Se prepararon formulaciones con aceite API Grupo II 100N (p. ej., aramcoPRIMA) y API Grupo II 220N (p. ej., Chevron 220R) como aceite base con una cantidad fija de paquete DI y concentraciones de modificador de la viscosidad como se describe en la siguiente Tabla 3. Las formulaciones se diseñaron para cumplir con los siguientes patrones/especificaciones de la industria: 5W-30 (SAE J300), 75W-80 (SAE J306), John Deere JD 20 C, Caterpillar TO-4 SAE 30.

[0172] Los objetivos de formulación combinados se describen en la segunda columna de la siguiente Tabla 4. El contenido de aditivo modificador de la viscosidad resultante estuvo típicamente entre el 8 y el 12 % en peso. Se midieron las propiedades características de la formulación (KV40, KV100, HTHS150, Brookfield -40, MRV TP1-35, CCS-30 y KV100 (cizallado)) y se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3a: Formulaciones de aceite de motor 0W20 que incluyen paquete DI en mezclas de aceite base.

Formulación	**unidad**	**límite**	**A1**	**A2**	**A3**	**A4**	**A5**	**A6(CE)**	**A7(CE)**	**A8(CE)**	**A9(CE)**
Ejemplo 1	[%]		9,2	--	--	--	--	--	--	--	--
Ejemplo 2	[%]		--	9,00	--	--	--	--	--	--	--
Ejemplo 3	[%]		--	--	9,7	--	--	--	--	--	--
Ejemplo 4	{%]		--	--	--	8,04	--	--	--	--	--
Ejemplo 5	[%]		--	--	--	--	11,32	--	--	--	--
Ejemplo 6(CE)	[%]		--	--	--	--	--	7,53	--	--	--

Formulación	unidad	límite	A1	A2	A3	A4	A5	A6(CE)	A7(CE)	A8(CE)	A9(CE)
Ejemplo 7(CE)			--	--	--	--	--	--	6,74	--	--
Ejemplo 8(CE)	[%]		--	--	--	--	--	--	--	6,36	
Ejemplo 9(CE)	[%]		--	--	--	--	--	--	--	--	10,24
Paquete de aditivos (paquete DI)	[%]		6,40	6,40	6,40	6,40	6,40	6,40	6,40	6,40	6,40
Aceite grupo II (100N)	[%]		36,9	37,1	36,4	38,06	34,78	38,57	39,36	39,74	35,86
Chevron 220R	[%]		47,5	47,5	47,5	47,5	47,5	47,5	47,5	47,5	47,5
Suma	[%]		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
contenido de polímeros	[%]		2,30	2,25	2,43	2,01	2,83	1,88	1,69	1,59	2,56
KV40 (aceite reciente)	[mm^2/s]		36,52	37,16	36,52	39,03	37,40	40,55	43,97	45,98	37,84
KV100 (aceite reciente)	[mm^2/s]	9,3-11,0	9,80	9,95	9,91	10,00	9,90	9,93	9,82	9,87	9,96
VI			270	270	275	257	267	244	218	208	265
Límite Elástico	[Pas]		< 35	< 35	< 35	< 35	< 35	< 35	< 35	< 35	< 35
PP	[ºC	min.-36	-42	-42	-36	-45	-42	-42	-45	-48	-27
Brookfield a -40°C	[mPas]	máx. 150.000	150.000	124.000	146.000	102.000	132.000	164.000	89.000	63.000	Sólido
CCS a -30	[mPas]	máx. 6.600	6306	6308	6265	6302	6310	6644	6739	6761	6734
MRV TP1 a -35°C viscosidad din.	[mPas]	máx. 60.000	13.500	13.200	14.000	13.500	13.600	13.700	13.800	13.900	17.800
KV100 (cizallado, KRL)	[mm^2/s]	> 7,1	7,40	7,15	7,49		7,68	6,33	6,10	6,06	7,71
KV100 (cizallado, Bosch)	[mm^2/s]	> 9,3	9,73	9,83	9,87	9,47	9,82	9,03	8,03	7,73	9,91
PSSI 100			1,6	2,6	1,0	11,6	1,7	20,2	40,9	48,3	1,2

Tabla 3b: Formulaciones de aceite de motor 0W20 que incluyen paquete DI en mezclas de aceite base.

Formulación	unidad	límite	A10	A11
Ejemplo 18	[%]		7,70	--
Ejemplo 20	[%]		--	7,90

Formulación	unidad	límite	A10	A11
Paquete de aditivos (paquete DI)	[%]		6,40	6,40
Aceite grupo II (100N)	[%]		38,40	38,20
Chevron 220R	[%]		47,50	47,50
Suma	[%]		100,00	100,00
contenido de polímeros	[%]		1,93	1,98
KV40 (aceite reciente)	[mm^2/s]		37,84	37,69
KV100 (aceite reciente)	[mm^2/s]	9,3-11,0	9,85	9,93
VI			261	265
Límite Elástico	[Pas]		< 35	< 35
PP	[ºC]	mín. -36	-42	-45
Brookfield a -40°C	[mPas]	máx. 150.000	108.000	130.000
CCS a-30	[mPas]	máx. 6.600	6040	6006
MRV TP1 a -35°C viscosidad din.	[mPas]	máx. 60.000	13.900	13.500
KV100 (cizallado, KRL)	[mm^2/s]	> 7,1	7,37	7,89
KV100 (cizallado, Bosch)	[mm^2/s]	> 9,3	9,78	9,92
PSSI 100			1,47	0,29

[0173] Los resultados presentados en las Tablas 3a y 3b muestran claramente que solo las composiciones de aceite lubricante que comprenden los polímeros de acuerdo con la presente invención pueden cumplir con los estrictos requisitos planteados por la combinación de varias especificaciones de la industria. Presentan un buen control de cera (punto de escurrimiento) y un excelente rendimiento a baja temperatura (bajo Brookfield), manteniendo al mismo tiempo una muy buena estabilidad al cizallamiento. Los Ejemplos A1-A5 que comprenden los ejemplos de polímeros 1-5 lograron puntos de escurrimiento de al menos -36 °C y valores de CCS inferiores a 6.600 mPas. Los valores de KV100 para las formulaciones A1-A5 estuvieron muy por encima de los 9,3 mm^2/s previstos después de 30 ciclos de cizallamiento con inyector Bosch, cumpliendo con los requisitos de SAE J300. También cumplieron con los requisitos más estrictos de post-cizallamiento de KV100 > 7,1 mm^2/s, que son necesarios para cumplir con el requisito de SAE J306 para las formulaciones 75W-80 o para cumplir con la especificación JD20C. Los ejemplos comparativos A6-A8 mostraron viscosidades CCS considerablemente más bajas a pesar de utilizar la misma proporción de aceite base pesado. Los valores de PSSI y KV100 después del cizallamiento fueron significativamente más bajos y no cumplieron con las estrictas demandas.

[0174] El uso del ejemplo de polímero 9, en el que se utilizó acrilato de alquilo C16/18 en lugar de metacrilato de alquilo C16/18 (véase el Ejemplo 5), condujo a una formulación A9 que superó los requisitos de estabilidad al cizallamiento, pero que no pudo cumplir los requisitos de baja temperatura. El punto de escurrimiento fue de solo -27 °C y la formulación era sólida a -40 °C, es decir, no se pudo medir la viscosidad Brookfield a -40 °C.

REIVINDICACIONES

1. Polímeros basados en poli(met)acrilato de alquilo, que consisten en los siguientes monómeros:

(a) 6 % en peso a 12 % en peso de ésteres de ácido (met)acrílico y un polibutadieno hidrogenado hidroxilado;

(b) 0 % en peso a 1 % en peso de metacrilato de metilo;

(c) 45 % en peso a 70 % en peso de metacrilato de n-butilo;

(d) 0 % en peso a 20 % en peso de metacrilatos de alquilo C5-11;

(e) 0,2 % en peso a 18 % en peso de metacrilatos de alquilo C12-15, preferiblemente LMA;

(f) 2 % en peso a 19,8 % en peso de metacrilatos de alquilo C16-20, preferiblemente SMA; y

(g) 0 % en peso a 1 % en peso de monómeros de estireno,

en donde la suma de los componentes (e) y (f) es igual a o menor que 20 % en peso.

2. Polímeros basados en poli(met)acrilato de alquilo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el peso molecular medio ponderal está en el intervalo de 100.000 g/mol a 1.000.000 g/mol, más preferiblemente en el intervalo de 300.000 g/mol a 900.000 g/mol y de manera especialmente preferida en el intervalo de 500.000 g/mol a 900.000 g/mol.

3. Composición de aditivos, que comprende:

(A) 60 % en peso a 80 % en peso de un aceite base, y

(B) 20 % en peso a 40 % en peso de un polímero basado en poli(met)acrilato de alquilo, que consiste en los siguientes monómeros:

(a) 6 % en peso a 12 % en peso de ésteres de ácido (met)acrílico y un polibutadieno hidrogenado hidroxilado;

(b) 0 % en peso a 1 % en peso de metacrilato de metilo;

(c) 45 % en peso a 70 % en peso de metacrilato de n-butilo;

(d) 0 % en peso a 20 % en peso de metacrilatos de alquilo C5-11;

(e) 0,2 % en peso a 18 % en peso de metacrilatos de alquilo C12-15, preferiblemente LMA;

(f) 2 % en peso a 19,8 % en peso de metacrilatos de alquilo C16-20, preferiblemente SMA; y

(g) 0 % en peso a 1 % en peso de monómeros de estireno,

en donde la suma de los componentes (e) y (f) es igual a o menor que 20 % en peso.

4. Composición de aditivos de acuerdo con la reivindicación 3, que comprende 70 % en peso a 75 % en peso del componente (A) y 25 % en peso a 30 % en peso del componente (B).

5. 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 basado en poli(met)acrilato de alquilo, que consiste en los siguientes monómeros:

(a) 6 % en peso a 12 % en peso de ésteres de ácido (met)acrílico y un polibutadieno hidrogenado hidroxilado;

(b) 0 % en peso a 1 % en peso de metacrilato de metilo;

(c) 45 % en peso a 70 % en peso de metacrilato de n-butilo;

(d) 0 % en peso a 20 % en peso de metacrilatos de alquilo C5-11;

(e) 0,2 % en peso a 18 % en peso de metacrilatos de alquilo C12-15, preferiblemente LMA;

(f) 2 % en peso a 19,8 % en peso de metacrilatos de alquilo C16-20, preferiblemente SMA; y

(g) 0 % en peso a 1 % en peso de monómeros de estireno,

en donde la suma de los componentes (e) y (f) es igual a o menor que 20 % en peso, y

(C) 0 a 15 % en peso de uno o más aditivos adicionales.

6. Composición de aceite lubricante de acuerdo con la reivindicación 5, en donde los uno o más aditivos adicionales (C) se seleccionan del grupo que consiste en mejoradores del VI convencionales, dispersantes, antiespumantes, detergentes, antioxidantes, reductores del punto de escurrimiento, aditivos antidesgaste, aditivos de extrema presión, modificadores de la fricción, aditivos anticorrosión, colorantes y mezclas de los mismos.