

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 672 575**

51 Int. Cl.:

C08C 19/02 (2006.01)

C08G 81/02 (2006.01)

C10M 119/02 (2006.01)

C10M 159/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.04.2015** **PCT/IB2015/052776**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.10.2015** **WO15159249**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.04.2015** **E 15726320 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.03.2018** **EP 3131932**

54 Título: **Polímeros hidrogenados con una estructura radial que tienen un núcleo basado en calixarenos y uso de los mismos en composiciones lubricantes**

30 Prioridad:

17.04.2014 IT MI20140717

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

15.06.2018

73 Titular/es:

**ENI S.P.A. (50.0%)
Piazzale E. Mattei 1
00144 Rome, IT y
VERSALIS S.P.A (50.0%)**

72 Inventor/es:

**NOTARI, MARCELLO;
CAVALLO, CLAUDIO;
ROSELLI, ALBERTO;
CASNATI, ALESSANDRO;
SANSONE, FRANCESCO y
BURLINI, ALESSANDRO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 672 575 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polímeros hidrogenados con una estructura radial que tienen un núcleo basado en calixarenos y uso de los mismos en composiciones lubricantes

5 La presente invención se refiere a polímeros hidrogenados con estructura radial que tienen un núcleo basado en calixarenos y al método para la preparación de los mismos.

Los polímeros proporcionados por la presente invención pueden usarse como aditivos mejoradores del índice de viscosidad en composiciones lubricantes.

En la presente solicitud de patente, todas las condiciones de operación citadas en el texto se considerarán como condiciones preferidas incluso si esto no se afirma de forma explícita.

10 Para los propósitos de las presentes explicaciones, el término “comprende” o “incluye” también abarca el término “consistir en” o “consistir esencialmente en”.

Para los propósitos de las presentes explicaciones, a no ser que se indique de otro modo, las definiciones de intervalos incluyen siempre los extremos.

En la presente solicitud de patente, los polímeros radiales también se conocen y denotan como polímeros estrella.

15 Se sabe que la viscosidad de los aceites lubricantes varía con la temperatura. Muchos aceites lubricantes han de usarse en un amplio intervalo de temperatura y, por ello, es importante para el aceite que no sea demasiado viscoso a baja temperatura y que no sea demasiado fluido a temperatura elevada. La variación de la viscosidad del aceite con la temperatura se expresa por el valor del índice de viscosidad. A mayor índice de viscosidad, menor es la variación de la viscosidad del aceite con la temperatura.

20 Se conoce el uso de aditivos basados en polímeros con el propósito de aumentar el índice de viscosidad de aceites lubricantes, aumentando de este modo la viscosidad del mismo a temperatura elevada y en la medida que sea posible limitando cualquier aumento en la viscosidad a baja temperatura. Polímeros que se usan habitualmente para mejorar el índice de viscosidad son: copolímeros de etileno-propileno, polidienos conjugados hidrogenados (por ejemplo, poliisopreno hidrogenado), copolímeros de estireno-butadieno hidrogenados, copolímeros de estireno-isopreno hidrogenados y poli(metacrilatos de alquilo). La síntesis de polímeros hidrogenados lineales se describe, por ejemplo, en las patentes US 3,554,911; US 3,668,125; US 3,772,196; US 3,775,329; US 3,835,053; EP 585269 y EP 578725. Para cada una de las clases de polímeros antes citadas, a medida que aumenta el peso molecular, también lo hace el poder espesante y, de este modo, cae la cantidad de polímero requerida para conseguir un aumento específico en la viscosidad del aceite a temperatura elevada (espesamiento). Si un polímero va a ser un buen aditivo que mejore el índice de viscosidad, este debe tener no solo una influencia beneficiosa sobre el índice de viscosidad del aceite nuevo, sino que también debe ser estable y retener su función cuando el aceite esté en uso en un motor. Por esta razón, un buen aditivo debe también tener estabilidad al cizallamiento mecánico. Se sabe que la estabilidad al cizallamiento mecánico normalmente es un compromiso entre el uso de grandes cantidades de polímeros de bajo peso molecular que son resistentes al cizallamiento mecánico y el uso de menores cantidades de polímeros de alto peso molecular que tienen peor resistencia al cizallamiento mecánico.

También se sabe que los aditivos mejoradores del índice de viscosidad usados en aceites lubricantes pueden contribuir a la formación de depósitos de barnices y carbón en aquellas partes del motor que están expuestas a temperaturas elevadas. Los aditivos de preferencia serán por tanto aquellos que garantizan un buen poder espesante y buena estabilidad con la cantidad mínima de polímero. El documento WO0156968 describe un compuesto de calixareno cíclico útil como aditivo para fuelóleo o lubricantes. La patente US 4,116,917 describe una clase de polímeros radiales (estrella) hidrogenados constituidos por un núcleo de polidivinilbenceno (PDVB) al que están enlazados radialmente al menos 4, preferiblemente de 7 a 15, segmentos lineales de polidienos conjugados hidrogenados o de copolímeros de estireno-dieno conjugado hidrogenados.

45 Dichos polímeros radiales hacen posible aumentar el poder espesante cuando están calientes, con el fin de reducir el efecto sobre la viscosidad del lubricante cuando está frío y aumentar la estabilidad al cizallamiento mecánico de dichos aditivos. El método usado para sintetizar tales polímeros estrella se conoce como “brazo primero, núcleo al final” y proporciona: (a) polimerización aniónica de un dieno conjugado o copolimerización de un dieno conjugado y estireno para formar un polímero aniónico vivo; (b) adición de divinilbenceno al polímero aniónico vivo, formando inicialmente un núcleo de PDVB, los grupos vinilo del cual son capaces de reaccionar con el anión vivo formando de este modo el polímero estrella; (c) hidrogenación del polímero estrella. Usar tales polímeros estrella hace posible reducir, con respecto a polímeros de la técnica anterior conocidos, la cantidad requerida para conseguir un espesamiento específico y una estabilidad al cizallamiento mecánico específica de los aceites lubricantes. Los aditivos mejoradores del índice de viscosidad que contienen los polímeros estrella descritos en la patente US 4,116,917 están comercializados por Infineum International Ltd.

55 Dicha clase de polímeros radiales tiene, sin embargo, una serie de características negativas asociadas principalmente con el núcleo de PDVB que:

- tiene una estructura de gel reticulada que no está bien definida;
- complica el control del número de segmentos de polímeros lineales enlazados al núcleo, de modo que lleva a un cierto grado de variabilidad en la estructura y características del polímero radial, tal como, por ejemplo, estabilidad al cizallamiento mecánico y espesamiento.

5 Además, usar industrialmente divinilbenceno es problemático debido a su elevada reactividad y tendencia a provocar reacciones de polimerización no deseadas.

Así, es deseable obtener polímeros constituidos por un núcleo con una estructura bien definida de tal manera que tengan un número bien definido de segmentos de polímero enlazados a dicho núcleo.

10 Se conocen dos métodos diferentes para obtener polímeros estrella que tienen un núcleo con una estructura bien definida:

1. usar iniciadores multifuncionales, un método conocido como “núcleo primero, brazo al final”
2. usar moléculas de reaccionante multifuncional capaces de unirse a los grupos funcionales de polímeros previamente formados, un método conocido como “brazo y núcleo primero”

15 Usar iniciadores multifuncionales para sintetizar polímeros estrella por polimerización aniónica o catiónica es un método que es bien conocido, pero no usado ampliamente, debido a problemas con la solubilidad del iniciador multifuncional, en especial, en reacciones de polimerización aniónica.

20 En contraste, hay varios ejemplos en la técnica anterior del uso de reaccionantes multifuncionales para sintetizar polímeros estrella por el método del “brazo y núcleo primero”. Ejemplos de tipos de tales reaccionantes multifuncionales que se han usado como núcleo para obtener polímeros estrella son siloxanos, a los que están enlazados segmentos de poliisobutileno obtenidos catiónicamente por reacciones de hidrosililación, y alcoxisilanos y halosilanos, a los que están enlazadas cadenas de polímeros aniónicos vivos por polimerización aniónica. Sin embargo, los siloxanos tienen la desventaja de tener baja estabilidad térmica y frente a la oxidación, mientras que los alcoxisilanos y halosilanos tienen la principal desventaja de provocar la formación de polímeros estrella constituidos como máximo por cuatro segmentos poliméricos enlazados al núcleo de silicio.

25 Otro tipo de reaccionantes multifuncionales, que generalmente están caracterizados por un mayor número de grupos funcionales reactivos y por excelente estabilidad térmica y a la oxidación, son los calixarenos que son productos cíclicos derivados de la condensación de fenoles p-sustituídos y formaldehído. Diversos compuestos de calixareno y los procesos asociados para la preparación de los mismos se desarrollaron por Gutsche y se citan, por ejemplo, en Houben-Weyl 6, 1036 y en el libro “Monographs in Supramolecular Chemistry”, Series Editor J. Fraser Stoddart, publicado por la Royal Society of Chemistry en 1989 y 1998.

30 La patente US 5,840,814 describe polímeros radiales que tienen numerosos brazos bien definidos enlazados a un núcleo bien definido y la síntesis de los mismos (en la técnica anterior, los polímeros radiales también son conocidos como polímeros estrella).

35 El núcleo está constituido por un calix[n]areno, en el que n varía de 4 a 16, y los derivados del mismo, al que están conectadas al menos tres ramas de polímeros.

Dichas ramas de polímero están seleccionadas preferiblemente de poliisobutileno, polisiloxanos, en particular polidimetilsiloxano, o ambos.

La patente US 5,840,814 describe además los métodos de síntesis de tales polímeros radiales.

40 Un primer método prevé que los brazos de poliisobutileno con grupos hidroxilo terminal (-OH) estén enlazados al núcleo de calixareno que está constituido por 4 a 16 unidades y que incluye al menos un grupo funcional éster para cada unidad, al que se enlaza el poliisobutileno por transesterificación en presencia de un catalizador.

45 Un segundo método prevé que los brazos de polixiloxano, preferiblemente polidimetilsiloxanos, con grupos Si-H terminales, se enlacen al núcleo de calixareno que está constituido por 4 a 16 unidades y que incluye al menos un grupo funcional alilo para cada unidad, al que se enlazado el polisiloxano por hidrosililación en presencia de un catalizador.

50 Un tercer método prevé que los brazos de poliisobutileno con grupos hidroxilo terminal (-OH) y los brazos de polisiloxano con grupos Si-H terminales estén enlazados al núcleo de calixareno que está constituido por 4 a 16 unidades y que incluye al menos un grupo funcional éster para cada unidad al que se enlaza el poliisobutileno por transesterificación en presencia de un primer catalizador, y un grupo funcional alilo para cada unidad al que se enlaza el polisiloxano por hidrosililación en presencia de un segundo catalizador.

La patente US 5,840,814 no muestra ejemplos de uso de los polímeros antes citados en aceites de motor, y además tales productos tienen la desventaja de no ser particularmente adecuados para su uso como aditivos para mejorar el

índice de viscosidad de aceites lubricantes. Esto se debe a que se sabe que los polímeros a base de polisiloxanos no se usan para tales aplicaciones y que los productos a base de poliisobuteno (PIB) no son particularmente eficaces para mejorar el índice de viscosidad de aceites, y que estos tienen un buen poder espesante cuando están calientes, que provoca un aumento en la viscosidad a temperatura elevada del aceite lubricante al que se añaden, pero no presenta buen comportamiento cuando está frío porque también provoca un aumento en la viscosidad a baja temperatura del aceite. Este comportamiento complica el uso de tales polímeros para formular aceites lubricantes de grados de viscosidad SAE 0W, 5W y 10W para los cuales se establecen estrictos límites para valores de viscosidad a baja temperatura (viscosidad CCS (Cold Cranking Simulator (Simulador de Arranque en Frío)). Por esta razón, cuando se formulan aceites lubricantes multigrado, se han preferido otros aditivos que pertenecen a otras clases químicas sobre los aditivos a base de poliisobutileno.

El solicitante ha descubierto de forma sorprendente que polímeros radiales que contienen un núcleo constituido por un calixareno de la fórmula general (I) al que están enlazados un número P de segmentos de polímero lineal hidrogenado específico tienen excelentes características con respecto a la capacidad espesante, estabilidad al cizallamiento mecánico, estabilidad térmica y frente a la oxidación y comportamiento a baja temperatura y, por tanto, son capaces de superar las desventajas de polímeros de la técnica anterior conocidos usados como aditivos en aceites lubricantes.

La presente invención se refiere por tanto a polímeros hidrogenados con una estructura radial que tienen un núcleo constituido por calixarenos de la fórmula general (I), al núcleo de los cuales está enlazado un número P de segmentos de polímero lineal hidrogenado seleccionado de:

- homopolímeros o copolímeros hidrogenados de dienos conjugados; o
- copolímeros hidrogenados de dichos dienos y monoalquénil arenos, y
- mezclas de los mismos

El término “hidrogenado” se refiere a la hidrogenación selectiva de insaturaciones olefinicas, que en su gran mayoría dejan las insaturaciones aromáticas sin modificar.

La presente invención también proporciona un método de síntesis para los polímeros hidrogenados con una estructura radial descrita y reivindicada en el presente texto.

Los polímeros radiales proporcionados por la presente invención tienen determinadas características, tales como capacidad espesante, estabilidad al cizallamiento mecánico, estabilidad térmica y frente a la oxidación, tendencia reducida a formar depósitos y comportamiento a baja temperatura, que los hacen muy adecuados para su uso como aditivos capaces de modificar el índice de viscosidad de aceites lubricantes. En particular, dichos polímeros, constituidos por un núcleo de calixareno al que están enlazados segmentos de polidieno hidrogenado y/o copolímeros hidrogenados de dienos conjugados y monoalquénil arenos, son capaces de impartir características reológicas, estabilidad al cizallamiento mecánico, estabilidad frente a la oxidación y resistencia a la formación de depósitos que son superiores a los conocidos en la técnica anterior.

Descripción detallada

La presente invención proporciona polímeros hidrogenados con una estructura radial que tienen un núcleo constituido por calixarenos de la fórmula general (I), al núcleo de los cuales está enlazado un número P de segmentos de polímero lineal hidrogenado seleccionado de:

- homopolímeros o copolímeros hidrogenados de dienos conjugados; o
- copolímeros hidrogenados de dichos dienos y monoalquénil arenos, y
- mezclas de los mismos

Dichos segmentos de polímero son preferiblemente homopolímeros o copolímeros hidrogenados de dienos conjugados seleccionados de butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 3-butil-1,3-octadieno, 1-fenil-1,3-butadieno y 1,3-hexadieno. Los dienos conjugados más preferidos son butadieno e isopreno.

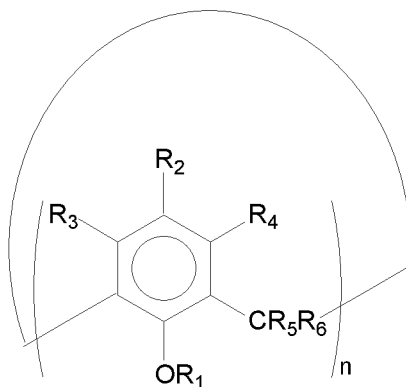
Dichos segmentos de polímeros lineales son preferiblemente copolímeros hidrogenados de dienos conjugados seleccionados de butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 3-butil-1,3-octadieno, 1-fenil-1,3-butadieno y 1,3-hexadieno, y de monoalquénil arenos, los últimos seleccionados de estireno, orto-metilestireno, para-metilestireno, meta-metilestireno, terc-butilestireno y monovinilnaftaleno. Estireno es el monoalquénil areno preferido. Copolímeros hidrogenados de dienos conjugados y monoalquénil arenos preferidos son copolímeros hidrogenados de butadieno-estireno e isopreno-estireno.

Segmentos de polímero preferidos son copolímeros hidrogenados de butadieno y estireno o copolímeros hidrogenados de isopreno y estireno, siendo aún más preferidos los copolímeros hidrogenados de butadieno y

estireno.

Los calixarenos son compuestos cíclicos bien conocidos derivados de la condensación de fenoles p-sustituídos y formaldehído. La extensión del anillo en los calixarenos está indicada convencionalmente en la nomenclatura de los mismos designando tales productos como calix[n]arenos, en los que n denota el número de unidades presentes en el producto cíclico.

Los calixarenos de la invención están representados por la fórmula (I)



en donde:

- R_1 , R_2 , R_3 y R_4 están seleccionados independientemente de hidrógeno; un grupo que contiene carbono e hidrógeno; un grupo que también contiene heteroátomos además de carbono e hidrógeno; un grupo que también contiene silicio además de carbono, hidrógeno y heteroátomos;
- uno de los dos sustituyentes R_5 y R_6 es hidrógeno, mientras que el otro puede ser hidrógeno o alquilo, con un número de átomos de carbono entre 1 y 6, preferiblemente metilo y etilo;
- n es un número entero en el intervalo entre 4 y 16, preferiblemente entre 6 y 12 y más preferiblemente 8.

En el texto, heteroátomos se toman para que signifiquen átomos de oxígeno, nitrógeno, fósforo, azufre y halógenos.

El número P de los segmentos hidrogenados lineales está entre 4 y 72, preferiblemente entre 16 y 48.

Más preferiblemente, $P = j \cdot n$, donde j es el número de segmentos de polímero que puede enlazar cada unidad fenólica y es un número entero entre 1 y 6.

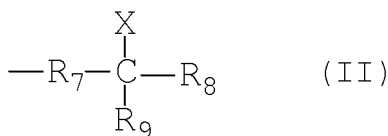
Preferiblemente, R_1 y R_2 pueden estar seleccionados de

- un alquilo que tiene un número de átomos de carbono entre 1 y 24, preferiblemente entre 2 y 12; o
- un grupo que también contiene heteroátomos además de carbono e hidrógeno y que tiene un número de átomos de carbono entre 1 y 16; en este caso, heteroátomos preferidos son oxígeno y halógeno; o
- un grupo que también contiene silicio además de carbono, hidrógeno y heteroátomos, en los que el número de átomos de carbono varía entre 5 y 21; preferidos entre estos grupos son grupos alcoxilquilsilano y haloalquilsilano con un número de átomos de carbono entre 5 y 21; o
- un grupo hidrocarbonado insaturado, con o sin heteroátomos, que tiene un número de átomos de carbono entre 2 y 16, preferiblemente un grupo del tipo vinilo, alilo o acrililo, más preferiblemente del tipo vinilo.

R_3 , R_4 , R_5 y R_6 son preferiblemente simultáneamente hidrógeno.

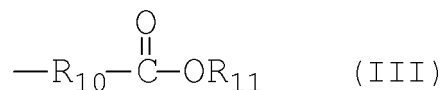
R_1 puede estar seleccionado más preferiblemente de:

- un grupo de la fórmula (II) que contiene un halógeno:



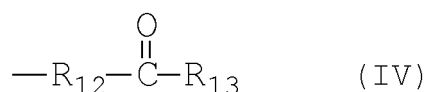
en donde X es halógeno, preferiblemente seleccionado de Cl, Br y I; R₇ es un grupo alquileo o alquenilo con un número de átomos de carbono entre 1 y 12, preferiblemente entre 1 y 6, o arilalquileo con un número de átomos de carbono entre 7 y 18; R₈ y R₉ son hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo con un número de átomos de carbono entre 1 y 12, siendo hidrógeno preferido;

- 5 — un grupo de la fórmula (III) que contiene una funcionalidad tipo éster:



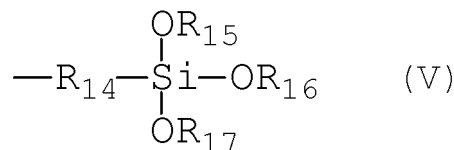
en donde R₁₀ es un grupo alquileo o alquenilo con un número de átomos de carbono entre 1 y 12, preferiblemente entre 1 y 6, o arilalquileo con un número de átomos de carbono entre 7 y 18; R₁₁ es un grupo alquilo con un número de átomos de carbono entre 1 y 6, preferiblemente metilo y etilo;

- 10 — un grupo de la fórmula (IV) que contiene funcionalidad del tipo cetona o aldehído:



en donde R₁₂ es un grupo alquileo o alquenilo con un número de átomos de carbono entre 1 y 12, preferiblemente entre 1 y 6, o arilalquileo con un número de átomos de carbono entre 7 y 18; R₁₃ es hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo con un número de átomos de carbono entre 1 y 12, preferiblemente entre 1 y 6, o arilalquilo con un número de átomos de carbono entre 7 y 18;

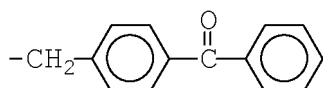
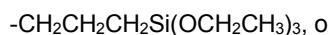
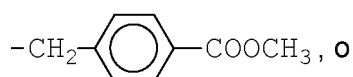
- 15 — un grupo de la fórmula (V):



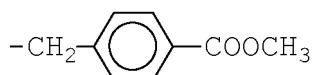
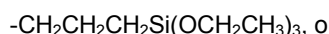
en donde R₁₄ es un grupo alquileo o alquenilo con un número de átomos de carbono entre 1 y 12, preferiblemente entre 1 y 6, o arilalquileo con un número de átomos de carbono entre 7 y 18, R₁₅, R₁₆, R₁₇, son independientemente un grupo alquilo con un número de átomos de carbono entre 1 y 8, preferiblemente metilo y etilo.

- 20

R₁ puede estar seleccionado aún más preferiblemente de:



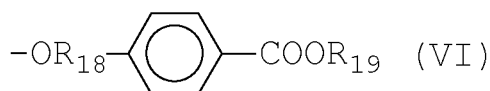
- 25 R₁ está seleccionado aún más preferiblemente de:



R₂ está seleccionado más preferiblemente de:

- 30 — un alquilo que tiene un número de átomos de carbono entre 1 y 12, preferiblemente -C(CH₃)₃, -C(CH₃)₂CH₂C(CH₃)₃;
- un haloalquilo que tiene un número de átomos de carbono entre 1 y 8, preferiblemente el grupo -CH₂Cl;

- un alcóxicarbonilo que tiene un número de átomos de carbono entre 2 y 6, preferiblemente los grupos $-\text{COOCH}_3$ y $-\text{COOC}_2\text{H}_5$;
- un grupo con la fórmula (V) en donde R_{14} , R_{15} , R_{16} y R_{17} tienen los significados citados antes;
- un grupo alcóxibenzoato con la fórmula (VI):



5

en donde R_{18} es un grupo alquileo con un número de átomos de carbono entre 1 y 6, preferiblemente metileno y R_{19} es un grupo alquilo con un número de átomos de carbono entre 1 y 6, preferiblemente metilo y etilo.

R_2 está seleccionado aún más preferiblemente de:

$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$; $-\text{CH}_2\text{Cl}$; $-\text{COOCH}_3$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$.

10 Polímeros hidrogenados preferidos tienen un núcleo constituido por calixarenos de la fórmula (I) en donde:

- R_1 , R_2 , R_3 y R_4 están seleccionados independientemente de hidrógeno; un grupo que contiene carbono e hidrógeno; un grupo que también contiene heteroátomos además de carbono e hidrógeno; un grupo que también contiene silicio además de carbono, hidrógeno y heteroátomos;
- uno de los dos sustituyentes R_5 y R_6 es hidrógeno, mientras que el otro puede ser hidrógeno o alquilo, con un número de átomos de carbono entre 1 y 6, preferiblemente metilo y etilo;

15

- n es un número entero en el intervalo entre 4 y 16, preferiblemente entre 6 y 12 y más preferiblemente 8,

y los segmentos de polímero lineal hidrogenado son copolímeros hidrogenados de butadieno y estireno, o de isopreno y estireno, u homopolímeros hidrogenados o copolímeros hidrogenados de butadieno e isopreno.

Los polímeros radiales hidrogenados preferidos tienen un núcleo constituido por calixarenos de la fórmula (I) en donde:

20

- R_1 , R_2 están seleccionados independientemente de hidrógeno; un grupo que contiene carbono e hidrógeno; un grupo que también contiene heteroátomos además de carbono e hidrógeno; un grupo que también contiene silicio además de carbono, hidrógeno y heteroátomos;
- R_3 , R_4 , R_5 y R_6 son simultáneamente hidrógeno;

25

- n es un número entero en el intervalo entre 4 y 16, preferiblemente entre 6 y 12 y más preferiblemente 8,

y los segmentos de polímero lineal hidrogenado son copolímeros hidrogenados de butadieno y estireno, o de isopreno y estireno.

Los polímeros radiales hidrogenados más preferidos tienen un núcleo constituido por calixarenos de la fórmula (I) en donde:

30

- R_1 está seleccionado de sustituyentes de la fórmula (II), (III), (IV) y (V),
- R_2 está seleccionado de:

- un alquilo que tiene un número de átomos de carbono entre 1 y 12, preferiblemente $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$;
- un haloalquilo que tiene un número de átomos de carbono entre 1 y 8, preferiblemente el grupo $-\text{CH}_2\text{Cl}$;
- un alcóxicarbonilo que tiene un número de átomos de carbono entre 2 y 6, preferiblemente los grupos $-\text{COOCH}_3$ y $-\text{COOC}_2\text{H}_5$;
- un grupo alquilenotrialcóxisilano con la fórmula (V) en donde R_{14} , R_{15} , R_{16} y R_{17} tienen los significados citados antes;
- un grupo alcóxibenzoato con la fórmula (VI);

35

40

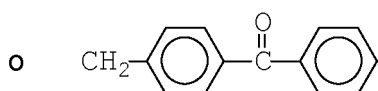
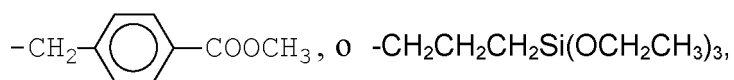
- R_3 , R_4 , R_5 y R_6 son simultáneamente hidrógeno;

— n es un número entero en el intervalo entre 4 y 16, preferiblemente entre 6 y 12 y más preferiblemente 8,

y los segmentos de polímero lineal hidrogenado son copolímeros hidrogenados de butadieno y estireno, o de isopreno y estireno.

Los polímeros radiales aún más preferiblemente tienen un núcleo constituido por calixarenos de la fórmula (I) en donde:

— R₁ está seleccionado de:



— R₂ está seleccionado de: -C(CH₃)₃; -CH₂Cl; -COOCH₃; -CH₂CH₂CH₂Si(OCH₂CH₃)₃;

— R₃, R₄, R₅ y R₆ son simultáneamente hidrógeno;

— n es un número entero en el intervalo entre 4 y 16, preferiblemente entre 6 y 12 y más preferiblemente 8,

y los segmentos de polímero lineal hidrogenado son copolímeros hidrogenados de butadieno y estireno, o de isopreno y estireno.

Los polímeros radiales más preferiblemente tienen un núcleo constituido por calixarenos de la fórmula (I) seleccionados de:

5,11,17,23,29,35,41,47-octa-clorometil-49,50,51,52,53,54,55,56-octa-hexiloxi-calix[8]areno;

5,11,17,23,29,35,41,47-octa-terc-butil-49,50,51,52,53,54,55,56-octa-[4-(metoxicarbonil)-benciloxi]calix[8]areno;

5,11,17,23,29,35,41,47-octa-terc-butil-49,50,51,52,53,54,55,56-octa-(3-trietoxisililpropoxi)calix[8]areno;

5,11,17,23,29,35,41,47-octa-metoxicarbonil-49,50,51,52,53,54,55,56-octa[4-(metoxicarbonil)-benciloxi]calix[8]areno;

5,11,17,23,29,35,41,47-octa-(3-trietoxisililpropil)-49,50,51,52,53,54,55,56-octa-(3-trietoxisililpropoxi)calix[8]areno; y

tienen segmentos de polímero hidrogenado seleccionados de copolímeros hidrogenados de butadieno y estireno, o

isopreno y estireno. Los polímeros radiales más preferiblemente tienen un núcleo constituido por calixarenos de la

fórmula (I) seleccionados de:

5,11,17,23,29,35,41,47-octa-clorometil-49,50,51,52,53,54,55,56-octa-hexiloxi-calix[8]areno;

5,11,17,23,29,35,41,47-octa-terc-butil-49,50,51,52,53,54,55,56-octa-[4-(metoxicarbonil)-benciloxi]calix[8]areno;

5,11,17,23,29,35,41,47-octa-terc-butil-49,50,51,52,53,54,55,56-octa-(3-trietoxisililpropoxi)calix[8]areno;

5,11,17,23,29,35,41,47-octa-metoxicarbonil-49,50,51,52,53,54,55,56-octa[4-(metoxicarbonil)-benciloxi]calix[8]areno;

5,11,17,23,29,35,41,47-octa-(3-trietoxisililpropil)-49,50,51,52,53,54,55,56-octa-(3-trietoxisililpropoxi)calix[8]areno; y tienen segmentos de polímero hidrogenado seleccionados de homopolímeros

hidrogenados de butadieno.

MÉTODO PARA SINTETIZAR LOS POLÍMEROS RADIALES DESCRITOS Y REIVINDICADOS EN LA PRESENTE SOLICITUD DE PATENTE

La presente invención proporciona además un método de síntesis para los polímeros radiales descritos y reivindicados en el presente texto, método que comprende las siguientes etapas:

i. sintetizar un calixareno de la fórmula general (I);

ii. preparar los segmentos de polímero lineal por polimerización aniónica en solución de uno o más dienos conjugados, o por copolimerización de uno o más dienos conjugados y un monoalqueniil areno, en presencia de un iniciador iónico para formar un polímero aniónico vivo;

iii. hacer reaccionar el polímero aniónico vivo obtenido en (ii) con el calixareno sintetizado en (i) para formar un polímero con una estructura radial; y

iv. hacer reaccionar, por hidrogenación selectiva, las insaturaciones olefinicas presentes en el polímero radial obtenido en (iii) para obtener un polímero radial hidrogenado.

Los polímeros aniónicos vivos producidos en la etapa (ii) son los precursores de las cadenas de polímero lineal hidrogenado que se extienden radialmente hacia fuera desde el núcleo del calixareno.

En una forma de realización preferida de la presente invención, los sustituyentes R₁ y R₂ del calixareno están seleccionados tal que, para cada una de las unidades n del calix[n]areno, al menos uno o ambos de los sustituyentes tienen una funcionalidad capaz de reaccionar con el polímero aniónico vivo, dando lugar de este modo al polímero radial.

El número de segmentos P de polímero lineal hidrogenado en el polímero radial final depende así del número n de unidades del calix[n]areno, del número de grupos R₁ y R₂ reactivos hacia el polímero aniónico vivo, del número de unidades de polímero aniónico vivo que cada uno de los grupos R₁ y R₂ es capaz de enlazar y del rendimiento de la reacción de acoplamiento entre los polímeros aniónicos vivos y los calixarenos.

- 5 Los grupos R₁ y R₂ no deben contener hidrógenos ácidos capaces de reaccionar con el polímero aniónico vivo, retirando así el último de las reacciones de acoplamiento con el calixareno que conduce la formación de los polímeros radiales.

- 10 Los grupos R₁ y R₂ que contienen una funcionalidad tipo éster son capaces de enlazar dos unidades de polímero aniónico vivo; esto se debe a que la reacción con una primera unidad de polímero aniónico vivo transcurre con eliminación del alcóxido y formación de una especie cetona que a su vez es capaz de enlazar una segunda unidad de polímero aniónico vivo por medio de una reacción de adición, formando así el polímero radial.

Los grupos R₁ y R₂ que contienen una funcionalidad tipo aldehído o cetona son capaces de enlazar solo una unidad de polímero aniónico vivo por medio de una reacción de adición.

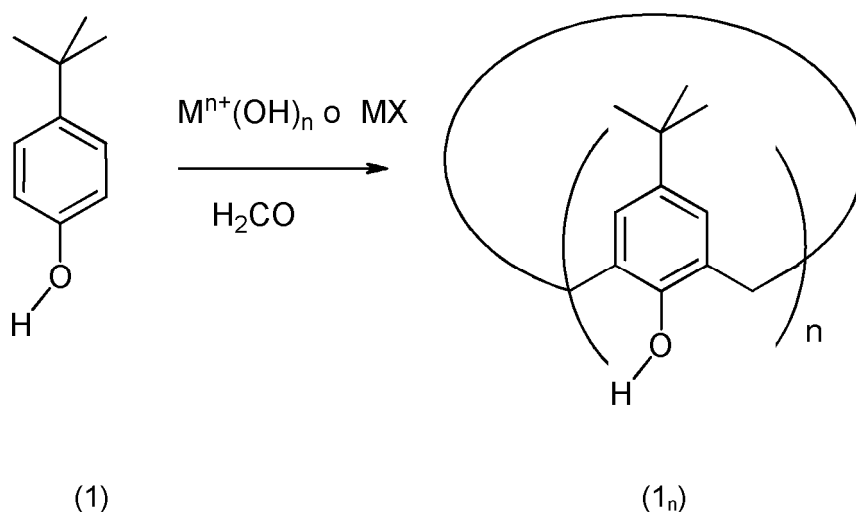
- 15 Los grupos R₁ y R₂ que contienen una funcionalidad alquilo halogenado son capaces de enlazar una unidad de polímero aniónico vivo por medio de una reacción de sustitución.

Los grupos alquiltrialcoxisilano, por otro lado, son capaces de enlazar tres unidades de polímero aniónico vivo con eliminación de los correspondientes alcóxidos.

Los grupos R₁ o R₂ que comprenden una insaturación olefínica, preferiblemente del tipo vinilo, alilo o acrililo, pueden enlazar una unidad de polímero aniónico vivo por medio de una reacción de adición.

20 ETAPA (i): SÍNTESIS DE LOS NÚCLEOS DE CALIXARENO

La síntesis de los calixarenos de la fórmula (I) en donde R₁ = R₃ = R₄ = H es bien conocida en la técnica anterior y se lleva a cabo típicamente por medio de condensación entre fenoles que están p-sustituídos, preferencialmente con grupos alquilo, y formaldehído a temperatura elevada, como se indica en el Esquema 1 siguiente:



25 Esquema 1

- Los catalizadores usados son usualmente hidróxidos metálicos, preferencialmente de metales alcalinos o alcalinotérreos, como se indica, por ejemplo, en Gutsche, C. D. *et al.* Org. Synth. 1990, 68, 234-246. Recientemente se han usado ácidos de Lewis con buenos rendimientos con la ayuda de irradiación con microondas, como se indica en Bew, S. P. *et al.* Chem. Commun. 2007, 975-977; Bew, S. P. *et al.* J. Org. Chem. 2011, 76, 7076-7083.
- 30 Típicamente, el tamaño del macrociclo puede ajustarse convenientemente cambiando el catión base, el disolvente y la temperatura de calentamiento. En el caso de algunos fenoles, típicamente p-terc-butilfenol, procedimientos experimentales consolidados (por ejemplo, en Gutsche, C. D. *et al.* Org. Synth. 1990, 68, 234-246 y Gutsche, C. D. Org. Prep. Proced. Int. 1992, 25, 137-139) permiten dirigir la síntesis con excelentes rendimientos (60-90%) a los productos de la fórmula (I) con R₁ = R₃ = R₄ = H, R₂ = terc-C₄H₉ y que tienen n = 4, 5, 6 o 8. Típicamente, con el fin
- 35 de sintetizar el derivado de p-terc-butilcalix[8]areno de la fórmula (I) con R₁ = R₃ = R₄ = H, R₂ = terc-C₄H₉ y n = 8, el p-terc-butilfenol (1) indicado en el Esquema 1 y paraformaldehído se hacen reaccionar con NaOH en xileno a temperatura de reflujo. Las cantidades de paraformaldehído y NaOH usadas son, respectivamente, 1,7 equivalentes y 0,03 equivalentes por equivalente de p-terc-butilfenol. Después de la eliminación de agua de la cabeza de destilación, puede aislarse el producto deseado por filtración después de 4 horas de reacción como un derivado

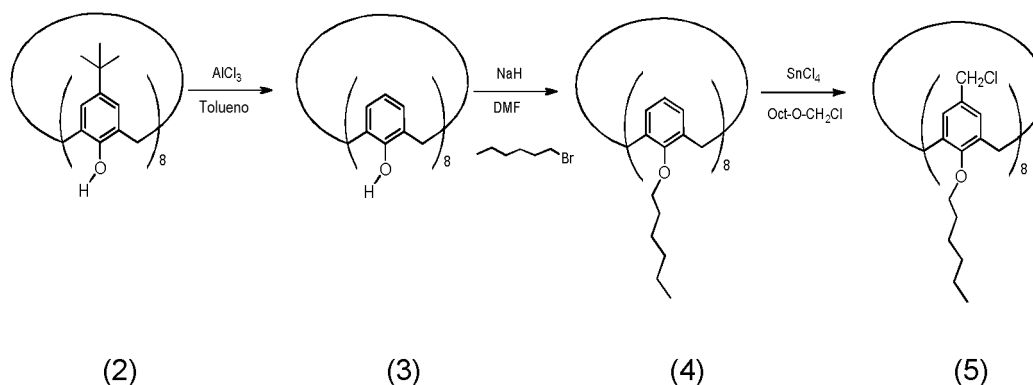
octamérico cíclico (1_n) con $n = 8$, indicado en el Esquema 1.

Para los propósitos de la presente invención, los calixarenos con grupos hidroxilo libres tales como, por ejemplo, (1_n), se funcionalizan en el borde inferior (R_1 de la fórmula (I)) y/o en el borde superior (R_2 de la fórmula (I)) con grupos que contienen funcionalidades capaces de enlazar unidades de polímeros aniónicos vivos. Las funcionalidades del tipo cetona, aldehído y haloalquilo son capaces de enlazar como máximo una unidad de polímero aniónico vivo; las funcionalidades del tipo éster son capaces de enlazar como máximo dos unidades de polímero aniónico vivo; los grupos alquiltrialcoxisilano son capaces de enlazar como máximo tres unidades de polímero aniónico vivo.

Los métodos generales para preparar los calixarenos preferidos de la invención se indican a continuación a modo de ejemplo.

ETAPA (i) (SÍNTESIS DE NÚCLEOS DE CALIXARENO): Síntesis de derivados de calixareno a los que puede añadirse un segmento de polímero por cada núcleo fenólico.

Se prepararon derivados de calixareno que contienen grupos clorometilo en el borde superior de cada unidad fenólica siguiendo un procedimiento que comprende las reacciones indicadas en el Esquema 2 siguiente.



Esquema 2

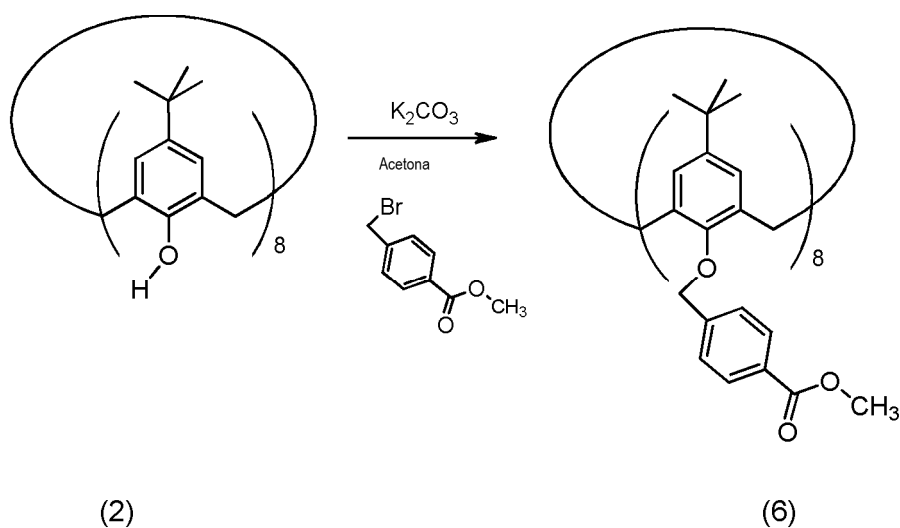
Los grupos terc-butilo pueden eliminarse fácilmente de los p-terc-butilcalix[n]arenos usando $AlCl_3$ en tolueno, como es bien conocido en la bibliografía (Gutsche, C. D. *et al.* J. Org. Chem., 1985, 50, 5802-5806).

Tratar p-terc-butilcalix[8]areno (2) con $AlCl_3$ (0,25 equiv. por cada núcleo fenólico) durante 2 horas a $60^\circ C$ bajo una atmósfera inerte proporciona el derivado (3), permitiendo así la funcionalización del borde superior (posición para respecto al oxígeno fenólico) de los calixarenos.

Alquilar (3) con 1-bromohexano (5 equiv. por cada núcleo fenólico) y NaH (10 equiv. por cada núcleo fenólico) en DMF anhidro (Perret *et al.* New J. Chem., 2007, 31, 893-900) permite el aislamiento del derivado (4) que, de acuerdo con la bibliografía (Casnati, A. *et al.* Tetrahedron 1989, 45, 2177-2182), reacciona en $CHCl_3$ con clorometil octil éter (10 equiv. por cada núcleo fenólico) y tetracloruro de estaño (4 equiv. por cada núcleo fenólico), conduciendo así a la formación del compuesto (5) (90% de rendimiento).

ETAPA (i) (SÍNTESIS DE NÚCLEOS DE CALIXARENO): Síntesis de derivados de calixareno a los cuales pueden añadirse dos segmentos de polímero por cada núcleo fenólico.

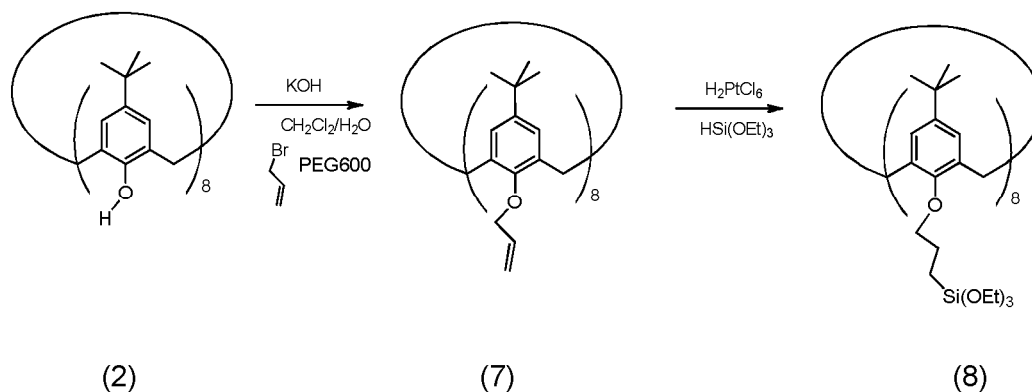
Los derivados de calixareno con funcionalidad tipo éster se preparan alquilando calixareno (2) en los oxígenos fenólicos por reacción con haloésteres, preferiblemente con benzoato de 4-(bromometil)metilo y carbonato de potasio en acetona a temperatura de reflujo de acuerdo con el Esquema 3 siguiente. La cantidad de benzoato de 4-(bromometil)metilo usada está entre 1 y 1,5 equivalentes por equivalente de p-terc-butilfenol y la de carbonatos de potasio está entre 1,1 y 2 equivalentes por equivalente de p-terc-butilfenol. El producto octafunctionalizado (6) obtenido de acuerdo con el Esquema 3, se aísla, y, después de deshidratación apropiada, se usa en la reacción con polímeros aniónicos vivos.



Esquema 3

ETAPA (i) (SÍNTESIS DE NÚCLEOS DE CALIXARENO): Síntesis de derivados de calixareno a los cuales pueden añadirse tres segmentos de polímero por cada núcleo fenólico.

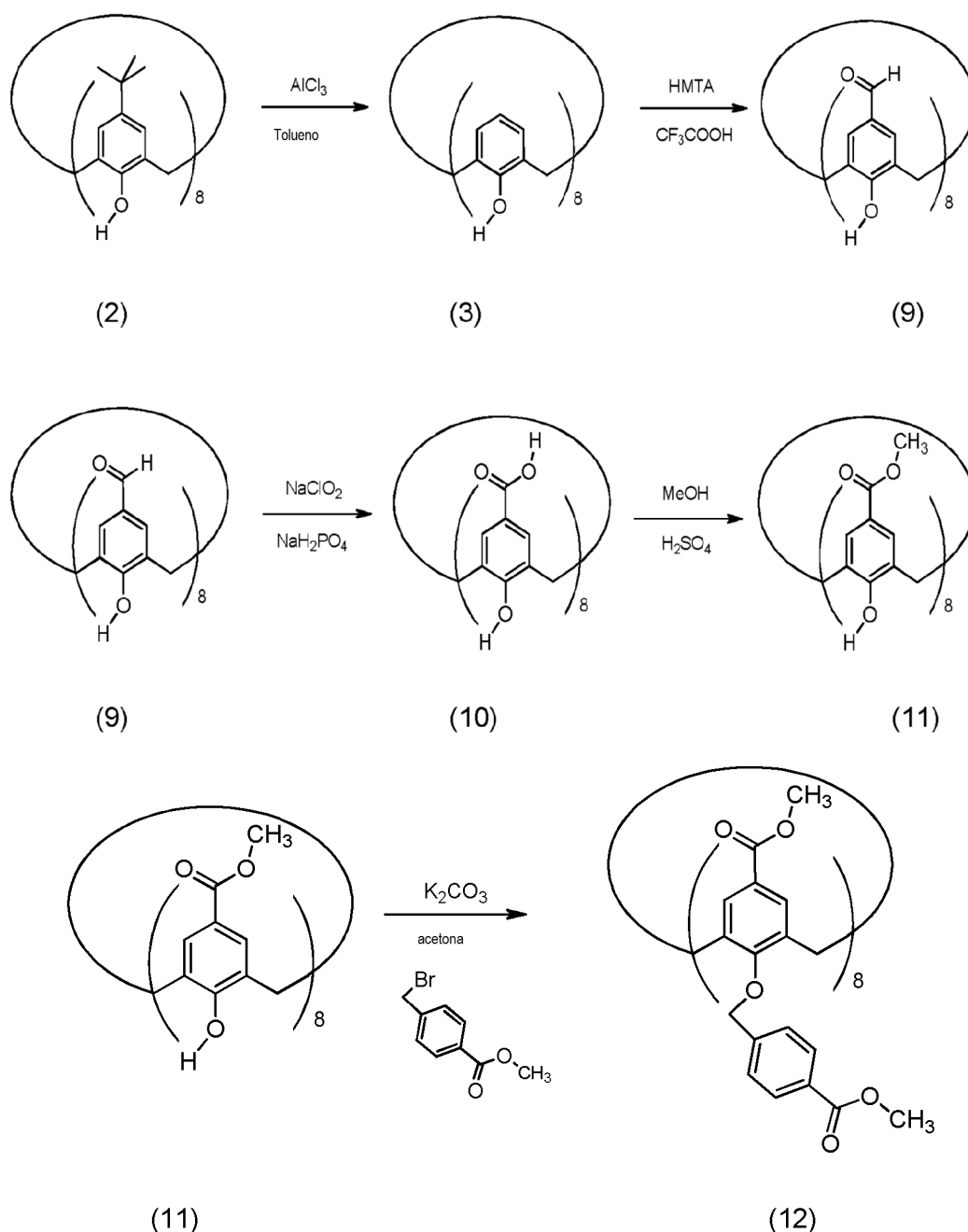
- 5 Un producto alternativo a usar como núcleo en las reacciones con el polímero aniónico vivo es el derivado (8), obtenido de acuerdo con el Esquema 4 indicado a continuación. Con el fin de obtener dicho producto, el p-terc-butilcalix[8]areno (2), de la fórmula (I), con $R_1 = R_3 = R_4 = H$, $R_2 = \text{terc-C}_4\text{H}_9$ y $n = 8$, se hace reaccionar bajo condiciones de transferencia de fase con KOH (1,5 equiv. por cada núcleo fenólico), bromuro de alilo (3 equiv. por cada núcleo fenólico) en una mezcla 1:1 de agua y diclorometano y en presencia de polietilenglicol con un peso molecular medio de 600 (PEG 600) de acuerdo con la bibliografía (Wang *et al.* Synthetic Communications 1999, 29, 3711-3718). Después de aislar, el octa-alil éter resultante de p-terc-butilcalix[8]areno (7) se hace reaccionar con trietoxisilano (1,5 equiv. por cada núcleo fenólico) y ácido hexacloroplatínico hexahidratado (cantidad catalítica) en tolueno a temperatura de reflujo durante 16 horas. Después de filtración y eliminación del tolueno y el trietoxisilano en exceso, se obtiene el derivado (8).



Esquema 4

ETAPA (i) (SÍNTESIS DE NÚCLEOS DE CALIXARENO): Síntesis de derivados a los cuales pueden añadirse cuatro segmentos de polímero (2 al borde superior y 2 al borde inferior por cada núcleo fenólico).

- 20 Se prepararon derivados de calixareno que contienen grupos éster tanto en el borde inferior como en el superior de cada unidad fenólica siguiendo un procedimiento que comprende las reacciones indicadas en el Esquema 5 siguiente.



Esquema 5

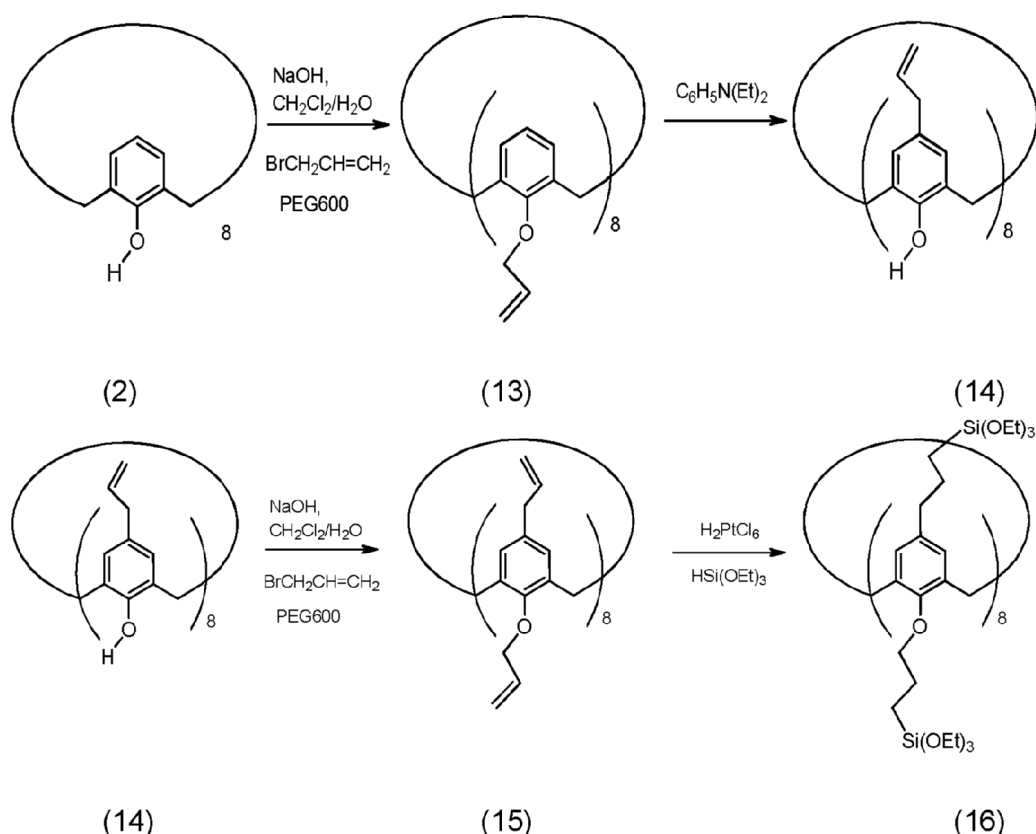
Tratar p-terc-butilcalix[8]areno con AlCl_3 (0,25 equiv. por cada núcleo fenólico) durante 2 horas a 60°C bajo una atmósfera inerte proporciona el derivado (3) que, como resultado del posterior tratamiento con hexametilentetramina (HMTA, 11 equiv. por cada núcleo fenólico) en ácido trifluoroacético (8 equiv. por cada núcleo fenólico) a 140°C durante 5 horas, conduce a la introducción del grupo formilo y obtención del compuesto (9), como se indica en la bibliografía (Pasquale, S. *et al.* Nat. Commun., 2012, 3, 785). Después de la posterior oxidación del compuesto 9 con NaClO_2 (4 equiv. por cada núcleo fenólico) y NaH_2PO_4 (0,15 equiv. por cada núcleo fenólico), se obtiene el octaácido (10) que, una vez metilado bajo condiciones de esterificación de Fischer convencionales, proporciona el octaéster (11). La alquilación del anterior con benzoato de 4-bromometilmetilo y K_2CO_3 en acetona a temperatura de reflujo permite el aislamiento del derivado (12) que tiene grupos éster tanto en el borde superior como en el inferior y permite la inserción de 4 cadenas de polímero por núcleo fenólico del macrociclo.

ETAPA (i) (SÍNTESIS DE NÚCLEOS DE CALIXARENO): Síntesis de derivados a los cuales pueden añadirse seis segmentos de polímero (3 al borde superior y 3 al borde inferior por cada núcleo fenólico).

Como se muestra en el Esquema 6 siguiente, el compuesto (13) se obtiene partiendo del derivado (3) e insertando grupos alilo en el borde inferior después de alquilación bajo condiciones de transferencia de fase (PEG 600), con

bromuro de alilo (3 equiv. por cada núcleo fenólico), en presencia de KOH (1,5 equiv. por cada núcleo fenólico) y en diclorometano/agua como disolvente.

Después de tratamiento con N,N-dietilanilina (12 equiv. por cada núcleo fenólico), el derivado (13) da lugar al derivado (14) después de transposición de Fries, que también es bien conocida en calixarenos (Gutsche, C. D. *et al.* J. Org. Chem., 1985, 50, 5802-5806). El compuesto (14), después de hacerse reaccionar bajo las condiciones de transferencia de fase antes descritas con KOH y bromuro de alilo, permite el aislamiento del derivado de hexadecaalilo (15). El posterior tratamiento con ácido hexacloroplatínico (cantidades catalíticas) y trietoxisilano (1,5 equiv. para cada resto alilo) en tolueno a temperatura de reflujo 16 horas proporciona el derivado (16).



Esquema 6

ETAPA (ii): PREPARACIÓN DE SEGMENTOS DE POLÍMERO ANIÓNICO VIVO

Los polímeros vivos de la presente invención pueden prepararse por medio de métodos bien conocidos de polimerización aniónica en solución de uno o más dienos conjugados, o copolimerización de uno o más dienos conjugados y uno o más monoalquénil arenos en presencia de un iniciador de polimerización aniónica, tal como, por ejemplo, un compuesto hidrocarbonado-metal alcalino. Ejemplos de iniciadores incluyen compuestos de litio orgánicos, tales como, compuestos de alquil litio, en particular metil litio, n-butil litio, sec-butil litio, compuestos de cicloalquil litio, en particular ciclohexil litio y compuestos de aril litio, en particular fenil litio, 1-metiestiril litio, p-tolil litio, naftil-litio y 1,1-difenil-3-metilpentil litio. Otros ejemplos de iniciadores incluyen naftaleno de sodio, 1,4-disodio-1,1,4,4-tetrafenilbutano, difenilmetilpotasio y difenilmetilsodio.

Ejemplos de dienos conjugados que son adecuados para su uso en la preparación del polímero vivo incluyen butadieno; isopreno; 1,3-pentadieno; 2,3-dimetil-1,3-butadieno; 3-butil-1,3-octadieno; 1-fenil-1,3-butadieno; 1,3-hexadieno. Los dienos preferidos son butadieno e isopreno.

La concentración del iniciador usada se determina por el peso molecular deseado del polímero vivo.

Aparte de que se deriva de uno o más dienos conjugados, el polímero vivo también puede derivarse de uno o más monoalquénil arenos. Ejemplos de monoalquénil arenos incluyen estireno, orto-metilestireno, para-metilestireno, meta-metilestireno, terc-butilestireno y monovinilnaftaleno. El monoalquénil areno preferido es estireno.

Si se usan monoalquénil arenos en la preparación del polímero vivo, la cantidad de los mismos está entre 2% en peso y 50% en peso relativo al peso total de la suma de los dienos y los monoalquénil arenos.

Los polímeros vivos pueden ser homopolímeros vivos, copolímeros vivos, terpolímeros vivos o cuaterpolímeros vivos.

Los homopolímeros vivos pueden estar representados por la fórmula A-M, en donde M es, por ejemplo, litio y A es, por ejemplo, polibutadieno o poliisopreno.

- 5 Los copolímeros vivos pueden estar representados por la fórmula A-B-M en donde M es, por ejemplo, litio y A-B puede ser un copolímero "al azar", o un copolímero de bloque, o alternatively un copolímero "de estructura ahusada". En el caso de copolímeros al azar, los dos monómeros siguen uno tras otro en la cadena sin ningún orden. Dicho tipo de polímeros puede obtenerse usando métodos de polimerización conocidos en la técnica anterior. En el caso de copolímeros de bloque, una secuencia de mayor o menor longitud formada por monómero A está seguida por otra formada por monómero B.

- 10 Tales tipos de polímeros se preparan por adiciones sucesivas de los dos monómeros a la reacción. Por ejemplo, en el caso de copolímeros de estireno-butadieno, la polimerización de butadieno da lugar a un polímero vivo que, después de posterior adición de estireno, forma un copolímero de bloque de polibutadieno-poliestireno-M. Por el contrario, si se polimeriza primero el estireno y se añade el butadieno seguidamente, se forma un copolímero de bloque de poliestireno-polibutadieno-M. Usando esta técnica, es posible obtener un polímero vivo con el número deseado de bloques y la secuencia deseada de bloques de monómero.

Combinando las técnicas antes expuestas es posible formar un copolímero vivo con una estructura de bloque parcialmente "al azar" y parcialmente "de bloque".

- 20 Los copolímeros vivos "de estructura ahusada", que se forman cuando se polimeriza una mezcla de dos monómeros de diferentes reactividades, están caracterizados por una cadena de polímero que contiene los dos monómeros relativamente puros en los dos extremos. Si nos desplazamos de un extremo a otro de la cadena de polímero, hay una reducción en contenido del primer monómero y un aumento en el contenido del segundo monómero.

- 25 Polímeros vivos preferidos son aquellos que se producen de la copolimerización de un dieno conjugado, preferiblemente butadieno o isopreno, con un monoalquénil areno, preferiblemente estireno, caracterizado por un contenido en monoalquénil areno entre 3% en peso y 30% en peso relativo al peso total del copolímero, y un contenido en dieno entre 97% en peso y 70% en peso relativo al peso total del copolímero. Todavía más preferidos son los polímeros vivos que se producen de la copolimerización de butadieno y estireno caracterizados por un contenido en estireno entre 5% en peso y 25% en peso relativo al peso total del copolímero y un contenido en butadieno entre 95% en peso y 75% en peso relativo al peso total del copolímero. La preferencia por copolímeros vivos derivados de la copolimerización de butadieno y estireno viene dictaminada por costes, disponibilidad comercial y facilidad de uso de las materias primas.

- 35 En una forma de realización más preferida de la presente invención, la copolimerización se lleva a cabo en presencia de agentes modificadores, en particular éteres y/o aminas, cuyo principal propósito es promover la polimerización, para aleatorizar la copolimerización y modificar la microestructura del segmento de polidieno. En particular, como se indica en la solicitud de patente internacional WO 2012/055802, cuando se usa butadieno, los agentes modificadores tienen el propósito de aumentar el contenido de enlaces 1,2 del dieno conjugado respecto al contenido de enlaces 1,4. Esto se debe a que se prefiere que el polímero derivado de enlace 1,2 del butadieno constituya más del 50% del polibutadieno total. Contenidos de enlace 1,2 de butadieno menores de 50% dan lugar a la formación, después de hidrogenación de las insaturaciones olefinicas, de un polímero cristalino que no es deseado debido a que perjudica el comportamiento a baja temperatura del polímero estrella cuando se usa como aditivo para modificar el índice de viscosidad de aceites lubricantes. Esto es debido a que la cristalinidad del polímero final tiene un impacto negativo sobre el punto de vertido y la viscosidad MRV (miniviscosímetro rotatorio) del aceite lubricante. Ejemplos de agentes modificadores incluyen, dietilenglicol dimetil éter, dietilenglicol dietil éter, dietilenglicol dibutil éter, trietilenglicol dimetil éter, trietilenglicol dietil éter, tetrahidrofurano, 2-metoxietiltetrahidrofurano, 2-metoximetiltetrahidrofurano y dioxano.

- 45 El proceso de copolimerización se lleva a cabo en presencia de al menos un disolvente inerte. Ejemplos de disolventes que pueden usarse incluyen compuestos hidrocarbonados alifáticos, tales como, por ejemplo, isobutanol, pentano, ciclopentano, hexano, ciclohexano, heptano, metilciclohexano, octano y 2-etilhexano; compuestos hidrocarbonados aromáticos tales como, por ejemplo, benceno, tolueno, etilbenceno y xileno; éteres tales como, por ejemplo, tetrahidrofurano, diglyme y tetraglyme.

La temperatura a la cual puede llevarse a cabo la copolimerización está entre 0°C y 150°C, preferiblemente entre 20°C y 100°C.

El proceso de copolimerización se lleva a cabo en ausencia de oxígeno y humedad, preferiblemente bajo una atmósfera inerte, a una presión absoluta entre 50,6 y 1013 kPa, preferiblemente una presión entre 101,3 y 506 kPa.

- 55 El peso molecular promedio en peso (M_w), determinado por GPC, de los polímeros vivos preparados en la etapa (ii) del proceso para preparar los polímeros estrella está entre 10000 y 200000, preferiblemente entre 14000 y 100000.

ETAPA (iii): REACCIÓN DE ACOPLAMIENTO DE POLÍMEROS ANIÓNICOS VIVOS CON CALIXARENOS

Una vez producidos, los polímeros vivos se hacen reaccionar en la etapa de reacción (iii) del método para preparar los polímeros radiales descritos y reivindicados en el presente texto, con los calixarenos producidos en la etapa de reacción (i). El calixareno se añade al polímero vivo una vez que se completa la polimerización de los monómeros en la etapa (ii).

La cantidad de calixareno en moles que se añade depende del número de segmentos de polímero lineal que el calixareno puede enlazar. La cantidad de calixareno está entre 0,8/P mol y 1,2/P mol por mol de polímero vivo, más preferiblemente entre 0,9/P mol y 1,1/P mol.

La etapa de reacción (iii) se lleva a cabo en presencia de al menos un disolvente inerte. Ejemplos de disolventes inertes que pueden usarse incluyen compuestos hidrocarbonados alifáticos, tales como, por ejemplo, isobutanol, pentano, ciclopentano, hexano, ciclohexano, heptano, metilciclohexano, octano y 2-etilhexano; compuestos hidrocarbonados aromáticos, tales como, por ejemplo, benceno, tolueno, etilbenceno y xileno; éteres, tales como, por ejemplo, tetrahidrofurano, diglyme y tetraglyme.

La etapa de reacción (iii) se lleva a cabo preferiblemente en el mismo disolvente usado en la etapa de reacción (ii), a una temperatura entre 0°C y 150°C, preferiblemente entre 20°C y 100°C. La reacción se lleva a cabo en ausencia de oxígeno y humedad, preferiblemente bajo una atmósfera inerte, a presión atmosférica o, como alternativa, a una presión absoluta entre 50,6 y 1013 kPa, preferiblemente una presión entre 101,3 y 506 kPa.

El rendimiento de la reacción de acoplamiento entre los polímeros aniónicos vivos y los calixarenos es mayor que 50%, preferiblemente mayor que 80%.

Si el polímero con una estructura radial de la etapa de reacción (iii) está en forma aniónica, puede desactivarse usando procedimientos conocidos mediante adición de un compuesto capaz de reaccionar con el anión. Ejemplos de desactivadores incluyen compuestos que comprenden hidrógeno activo tal como agua y alcoholes.

El polímero radial preparado en la etapa de reacción (iii) está caracterizado por tener un núcleo central constituido por el calixareno al que están enlazados radialmente un número P de segmentos de polímero que se extienden hacia fuera desde el núcleo. Cuanto mayor es el número de segmentos de polímero enlazados al calixareno, mejor es el poder espesante. A idéntico poder espesante, cuanto mayor es el número de segmentos de polímero, mejor es la estabilidad al cizallamiento mecánico debido a que es posible de este modo tener un polímero radial de alto peso molecular sin necesidad de tener segmentos de polímero excesivamente largos.

ETAPA (iv): HIDROGENACIÓN DEL POLÍMERO ESTRELLA

El polímero estrella producido en la etapa de reacción (iii) se hidrogena de forma tal que el grado de hidrogenación de las insaturaciones olefinicas presentes inicialmente es mayor que 85%, preferiblemente mayor que 94%.

El catalizador de hidrogenación y las condiciones de hidrogenación usadas hacen posible que la cantidad de insaturaciones aromáticas que se hidrogenan en el calixareno y en monoalquénil areno, cuando se usa, sean menores que 5%, más preferiblemente menores que 2%. La hidrogenación puede llevarse a cabo usando catalizadores conocidos que contienen metales nobles o metales no nobles. Se da preferencia a catalizadores basados en metales no nobles y en particular se prefieren los catalizadores que contienen titanio citados en la patente europea EP 1721910.

El polímero estrella hidrogenado se recupera entonces de la solución por medio de una serie de operaciones que incluyen eliminación del disolvente y secado.

El peso molecular promedio en peso (M_w) de cada uno de los segmentos de polímero lineal hidrogenado que constituyen el polímero estrella hidrogenado está entre 10000 y 200000, preferiblemente entre 14000 y 100000.

El peso molecular promedio en peso (M_w) de los polímeros estrella proporcionados por la presente invención está entre 100000 y 2000000, preferiblemente entre 200000 y 1000000.

Los pesos moleculares promedio se determinan por cromatografía de exclusión molecular (GPC) con un detector UV usando poliestireno como patrón de calibración.

USO DE LOS POLÍMEROS ESTRELLA HIDROGENADOS EN FORMULACIONES LUBRICANTES

Los polímeros estrella hidrogenados proporcionados por la presente invención pueden usarse como aditivos mejoradores del índice de viscosidad en composiciones lubricantes.

Para la formulación de los lubricantes, dichos polímeros estrella hidrogenados pueden añadirse como tal en forma de sólidos, o pueden estar en solución, preferiblemente en solución con un aceite base lubricante.

Los aceites base usados como disolventes para disolver los polímeros estrella hidrogenados están seleccionados de

aceites base de origen mineral, sintético, vegetal o animal y mezclas de los mismos.

5 Aceites de origen mineral se derivan de procesos de refino de petróleo, tales como, por ejemplo, destilación, desparafinado, desalfaltado, desaromatización e hidrogenación. Aceites de origen sintético incluyen aceites hidrocarbonados, tales como por ejemplo, olefinas polimerizadas e hidrogenadas terminales o internas; alquilbencenos; polifenoles; difenil éteres alquilados; polialquilenglicoles y derivados en los que los grupos hidroxilo terminales han sido modificados, por ejemplo, por esterificación o eterificación.

Otra clase de aceites lubricantes sintéticos comprende ésteres de ácidos carboxílicos sintéticos o de origen animal o vegetal con una diversidad de alcoholes o polioles.

10 Otra clase de aceite lubricantes sintéticos comprende ésteres de ácidos carboxílicos con una diversidad de alcoholes y polioles.

Ejemplos típicos de aceites vegetales son aceite de soja, palma o ricino, mientras que ejemplos de aceites de origen animal son, aceite de sebo, aceite de manteca o aceite de ballena.

15 Otra forma de clasificar los aceites base es la expuesta por el Instituto Americano del Petróleo (American Petroleum Institute) (API) en la publicación "Engine Oil Licensing and Certification System" (API EOLCS, 1507 - Industry Services Department, Décimo cuarta edición, Diciembre de 1996, Adenda 1, Diciembre de 1998). Los aceites base se subdividen en cinco grupos en función de sus características fisicoquímicas y de composición.

Según esta clasificación, los aceites base usados para disolver los polímeros estrella pueden pertenecer a cualquiera de los grupos API expuestos anteriormente, preferiblemente a los grupos API I, II, III y IV y aún más preferiblemente a los grupos API I, II y III.

20 Los aditivos mejoradores del índice de viscosidad, obtenidos disolviendo los polímeros estrella hidrogenados en aceites base, tienen una concentración de polímero, expresada como porcentaje en peso del polímero en la solución constituida por el polímero y el aceite base, entre 1 y 30, preferiblemente entre 5 y 25.

25 La presente invención proporciona además composiciones lubricantes, también designadas formulaciones lubricantes, que contienen uno o más de los aceites base lubricantes descritos antes y uno o más de los polímeros estrella hidrogenados descritos y reivindicados en la presente solicitud de patente, usados a una concentración total, expresada como un porcentaje en peso del polímero en el aceite lubricante final, entre 0,1 y 5, preferiblemente entre 0,3 y 2.

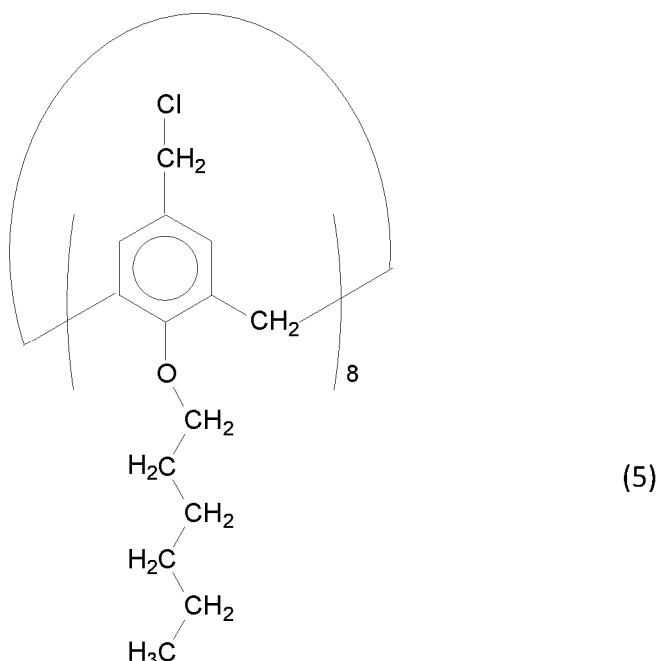
30 Cuando las soluciones de los polímeros estrella en aceites base se usan para formular lubricantes, las composiciones lubricantes proporcionadas por la invención contienen una o más de dichas soluciones a una concentración total, expresada como un porcentaje en peso de la solución en el aceite lubricante final, entre 0,5 y 50, preferiblemente entre 3,5 y 30, más preferiblemente entre 5 y 18.

35 Tales composiciones lubricantes, usadas por ejemplo, como aceites para automóviles, pueden contener, además de los aditivos antes expuestos, uno o más aditivos seleccionados de aditivos detergentes, aditivos dispersantes, aditivos antioxidantes, aditivos modificadores de la fricción, aditivos antidesgaste y para presiones extremas (EP), inhibidores de la corrosión, aditivos reductores del punto de vertido, inhibidores de espuma, emulsionantes y otros.

A continuación, se proporcionan algunos ejemplos no limitantes ilustrativos de la invención con el propósito de aclarar la presente invención.

EJEMPLO 1: SÍNTESIS DEL CALIXARENO DE LA FÓRMULA (5)

40 Un derivado de calix[8]areno que puede usarse de acuerdo con una forma de realización preferida de la presente invención para sintetizar polímeros estrella es 5,11,17,23,29,35,41,47-octa-clorometil-49,50,51,52,53,54,55,56-octa-hexiloxi-calix[8]areno que puede representarse por la estructura (5):



Se introducen 111,2 g (0,72 mol) de terc-butilfenol (1), 27 g (1,2 mol) de p-formaldehído, 1,6 ml (0,016 mol) de NaOH 10 N y 600 ml de xileno bajo una atmósfera inerte en un matraz de vidrio de 3 bocas de 1 l equipado con un agitador de paletas mecánico y un colector de “Dean and Stark” equipado con un condensador. La mezcla se ajusta a reflujo mientras se agita y mantiene bajo tales condiciones durante 4 horas, durante las cuales se recoge el agua de la reacción en el colector de “Dean and Stark”.

Después de enfriar hasta temperatura ambiente, la mezcla se filtra y el producto sólido se lava sucesivamente con tolueno, éter, acetona y agua. Una vez seco, el producto se recrystaliza en cloroformo. Se recuperan 65,8 g (rendimiento 70,4%) de producto blanco sólido. La pureza del p-terc-butilcalix[8]areno (2) producto se verifica por espectrometría de masas ESI, que revela una señal monodispersa única.

Se introducen 8,25 g (6,36 mmol) de p-terc-butilcalix[8]areno (2), 1,70 g (12,7 mmol) de tricloruro de aluminio anhidro, 10 ml de fenol y 100 ml de tolueno bajo una atmósfera inerte en un matraz de vidrio de 3 bocas de 250 ml provisto con un agitador mecánico y condensador. La mezcla se ajusta, mientras se agita, hasta una temperatura de 60°C y se mantiene bajo tales condiciones durante 2 horas. Se añaden 100 ml (100 mmol) de HCl 1N, la mezcla se agita y luego se transfiere a un embudo de separación, donde se elimina el disolvente a presión reducida de la fase orgánica separada, dando lugar a un sólido blanco. Una vez seco, el producto se recrystaliza en cloroformo/metanol.

Se obtienen 4,10 g (rendimiento 76%) del calix[8]areno producto (3).

Se introducen 4,10 g (4,83 mmol) de calix[8]areno (3), 15,46 g (386,4 mmol) de NaH 60% en aceite mineral y 50 ml de DMF anhidro bajo una atmósfera inerte en un matraz de vidrio de 3 bocas y 100 ml equipado con un agitador, termómetro y condensador. La mezcla se deja reaccionar a temperatura ambiente durante 30 min bajo una atmósfera inerte.

A continuación, se añaden 27,12 ml (193,2 mmol) de 1-bromohexano.

La mezcla se ajusta hasta 70°C durante 24 horas bajo una atmósfera inerte.

Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se añaden 10 ml (100 mmol) de HCl 1N, la mezcla se agita y transfiere a un embudo de separación donde la fase orgánica se extrae con tolueno, separando la misma de la fase acuosa.

El disolvente se elimina a presión reducida, dando lugar a un sólido blanco.

Una vez seco, el producto se recrystaliza en metanol.

Se obtienen 7,41 g (rendimiento 80%) del 49,50,51,52,53,54,55,56-octa-hexiloxi-calix[8]areno (4) producto.

Se introducen 7,41 g (3,87 mmol) de 49,50,51,52,53,54,55,56-octa-hexiloxi-calix[8]areno (4), 54,7 g (306 mmol) de clorometil octil éter, y 500 ml de cloroformo bajo una atmósfera inerte en un matraz de vidrio de 3 bocas de 1 l equipado con un agitador mecánico de paletas, termómetro y condensador. La mezcla se ajusta hasta -15°C mientras se agita y se añaden gota a gota 14 ml (120 mmol) de tetracloruro de estaño con agitación bajo una

atmósfera inerte.

La mezcla se hace reaccionar durante 1 hora con agitación bajo una atmósfera inerte y a temperatura ambiente. Se añaden gota a gota 50 ml de agua destilada, la mezcla se agita y la fase acuosa se separa en un embudo de separación. La fase orgánica se lava con agua destilada y el disolvente se elimina a continuación a presión reducida.

- 5 Una vez seco, el producto se recrystaliza en heptano. Se obtienen 8,02 g (rendimiento 90%) del 5,11,17,23,29,35,41,47-octa-clorometil-49,50,51,52,53,54,55,56-octa-hexiloxi-calix[8]areno (5) producto.

EJEMPLO 2: PREPARACIÓN DEL POLÍMERO ESTRELLA DE ISOPRENO-ESTIRENO HIDROGENADO A PARTIR DEL CALIXARENO DE LA FÓRMULA (5)

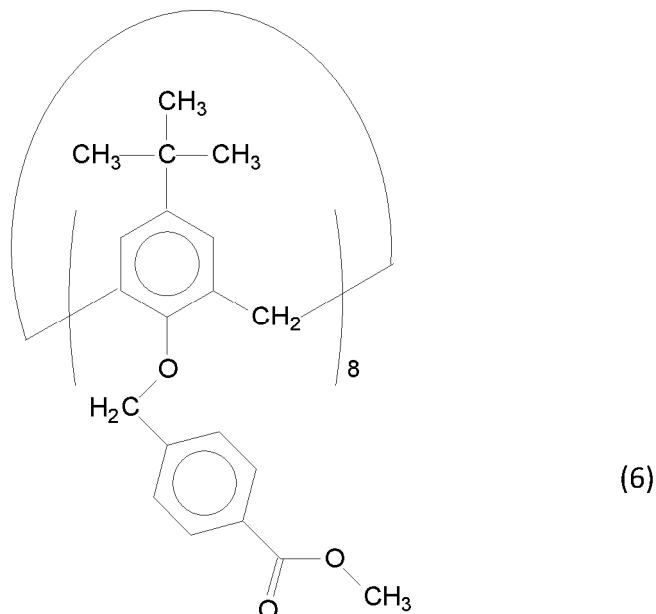
- 10 Se introducen 8 kg de ciclohexano anhidro bajo una atmósfera de gas inerte (500 kPa, N₂) en un reactor de 15 litros equipado con una camisa calefactora y agitador. Se añaden seguidamente 47 g de estireno y 1,2 g de tetrahydrofurano. La solución se ajusta termostatazada hasta 40°C. Una vez que se ha alcanzado dicha temperatura, se añaden 0,49 g de n-butil litio en una solución de ciclohexano (7,65 mmol). Después de 20 minutos, una vez que la conversión del isopreno se completa, se añaden 423 g de isopreno. Después de 30 minutos, una vez que la conversión del isopreno se completa, se añaden 1,83 g (0,956 mmol) del calixareno de la fórmula (5) en una solución de tetrahydrofurano. La mezcla de reacción se mantiene entonces a una temperatura de 40°C durante 1 h.

- 15 La solución se transfiere entonces, todavía bajo una atmósfera de gas inerte, a otro reactor de 15 litros, equipado con una camisa calefactora y agitador, que se prepara para la hidrogenación. Se añaden 1,61 g de butiletilmagnesio en una solución de heptano y 1,22 g de dicloruro de bis-ciclopentadieniltitanio en una suspensión de ciclohexano. La solución se coloca entonces bajo presión de hidrógeno (1,5 kPa) y se mantiene a una temperatura de 120°C durante 20 1 h y 30 minutos mientras se agita. La solución se transfiere entonces a un depósito, con antioxidantes añadidos (2,6 g de Irganox 565 y 17 g de Irgafos 168) y se transfiere seguidamente a un sistema de extracción en el que el disolvente se elimina por vapor; el producto granular resultante se seca entonces en un horno de vacío.

Las características del polímero estrella hidrogenado resultante se muestran en la Tabla 1.

EJEMPLO 3: SÍNTESIS DEL CALIXARENO DE LA FÓRMULA (6)

- 25 Un derivado de calix[8]areno que puede usarse de acuerdo con una forma de realización preferida adicional de la presente invención para sintetizar polímeros estrella es 5,11,17,23,29,35,41,47-octa-terc-butil-49,50,51,52,53,54,55,56-octa-[4-(metoxicarbonil)-benciloxi]calix[8]areno que puede representarse por la estructura (6):



- 30 Se introducen 8,25 g (6,36 mmol) de p-terc-butilcalix[8]areno (2), cuya síntesis se describe en el Ejemplo 1, 16,45 g (71,8 mmol) de benzoato de 4-(bromometil)metilo, 5,14 g (30,9 mmol) de KI, 13,26 g (30,9 mmol) de K₂CO₃ y 100 ml de acetona bajo una atmósfera inerte en un matraz de vidrio de 3 bocas y 250 ml equipado con un agitador mecánico de paletas, termómetro y condensador. La mezcla se ajusta hasta reflujo mientras se agita y mantiene bajo tales condiciones durante 48 horas.
- 35 Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se añaden 100 ml (100 mmol) de HCl 1N, la mezcla se agita y se

extrae en un embudo de separación con tolueno, separando la fase orgánica de la fase acuosa. El disolvente se elimina de la fase orgánica a presión reducida, dando lugar a un sólido blanco.

Una vez seco, el producto se recrystaliza en metanol.

5 Se obtienen 8,10 g (rendimiento 51,3%) del 5,11,17,23,29,35,41,47-octa-terc-butil-49,50,51,52,53,54,55,56-octa[4-(metoxycarbonil)-benciloxi]calix[8]areno (6) producto.

EJEMPLO 4: PREPARACIÓN DEL POLÍMERO ESTRELLA DE ISOPRENO-ESTIRENO HIDROGENADO A PARTIR DEL CALIXARENO DE LA FÓRMULA (6)

10 Se introducen 8 kg de ciclohexano anhidro bajo una atmósfera de gas inerte (500 kPa, N₂) en un reactor de 15 litros equipado con una camisa calefactora y agitador. Se añaden entonces 47 g de estireno y 1,2 g de tetrahidrofurano. La solución se ajusta termostatzada hasta 40°C. Una vez que se ha alcanzado dicha temperatura, se añaden 0,82 g de n-butil litio en una solución de ciclohexano (12,80 mmol). Después de 20 minutos, una vez que la conversión del estireno se completa, se añaden 423 g de isopreno. Después de 30 minutos, una vez que la conversión del isopreno se completa, se añaden 1,99 g (0,800 mmol) del calixareno de la fórmula (6) en una solución de tetrahidrofurano. La mezcla de reacción se mantiene entonces a una temperatura de 40°C durante 45 minutos.

15 La mezcla se transfiere entonces, todavía bajo una atmósfera de gas inerte, a otro reactor de 15 litros, equipado con una camisa calefactora y agitador, que se prepara para la hidrogenación. Se añaden 1,61 g de butiletilmagnesio en una solución de heptano y 1,22 g de dicloruro de bis-ciclopentadieniltitanio en una suspensión de ciclohexano. La solución se coloca entonces bajo presión de hidrógeno (1,5 kPa) y se mantiene a una temperatura de 120°C durante 1 h y 30 minutos mientras se agita. La solución se transfiere entonces a un depósito, con antioxidantes añadidos (2,6 g de Irganox 565 y 17,0 g de Irgafos 168) y luego se transfiere seguidamente a un sistema de extracción en el que el disolvente se elimina por vapor; el producto granular resultante se seca entonces en un horno de vacío.

Las características del polímero estrella hidrogenado resultante se muestran en la Tabla 1.

EJEMPLO 5: PREPARACIÓN DEL POLÍMERO ESTRELLA DE BUTADIENO-ESTIRENO HIDROGENADO A PARTIR DEL CALIXARENO DE LA FÓRMULA (6)

25 Se introducen 8 kg de ciclohexano anhidro bajo una atmósfera de gas inerte (500 kPa, N₂) en un reactor de 15 litros equipado con una camisa calefactora y agitador. Se añaden entonces 47 g de estireno y 95 g de tetrahidrofurano. La solución se ajusta termostatzada hasta 40°C. Una vez que se ha alcanzado dicha temperatura, se añaden 0,82 g de n-butil litio en una solución de ciclohexano (12,80 mmol). Después de 20 minutos, una vez que la conversión del estireno se completa, se añaden 423 g de 1,3-butadieno. Después de 30 minutos, una vez que la conversión del butadieno se completa, se añaden 1,99 g (0,800 mmol) del calixareno de la fórmula (6) en una solución de tetrahidrofurano. La mezcla de reacción se mantiene entonces a una temperatura de 40°C durante 45 minutos. La solución se transfiere entonces, todavía bajo una atmósfera de gas inerte, a otro reactor de 15 litros, equipado con una camisa calefactora y agitador, que se prepara para la hidrogenación. Se añaden 1,61 g de butiletilmagnesio en una solución de heptano y 1,22 g de dicloruro de bis-ciclopentadieniltitanio en una suspensión de ciclohexano. La mezcla se coloca entonces bajo presión de hidrógeno (1,5 kPa) y se mantiene a una temperatura de 120°C durante 1 h mientras se agita. La solución se transfiere entonces a un depósito, con antioxidantes añadidos (2,6 g de Irganox 565 y 17,0 g de Irgafos 168) y se transfiere seguidamente a un sistema de extracción en el que el disolvente se elimina por vapor; el producto granular resultante se seca entonces en un horno de vacío.

Las características del polímero estrella hidrogenado resultante se muestran en la Tabla 2.

40 EJEMPLO 6: PREPARACIÓN DEL POLIBUTADIENO ESTRELLA HIDROGENADO A PARTIR DEL CALIXARENO DE LA FÓRMULA (6)

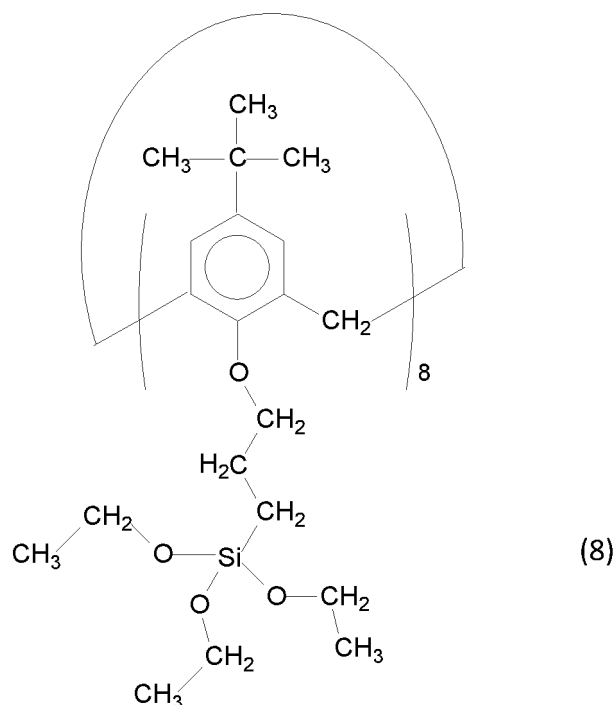
45 Se introducen 8 kg de ciclohexano anhidro bajo una atmósfera de gas inerte (500 kPa, N₂) en un reactor de 15 litros equipado con una camisa calefactora y agitador. Se añaden entonces 500 g de 1,3-butadieno y 95 g de tetrahidrofurano. La solución se ajusta termostatzada hasta 40°C. Una vez que se ha alcanzado dicha temperatura, se añaden 0,82 g de n-butil litio en una solución de ciclohexano (12,80 mmol). Después de 20 minutos, una vez que la conversión del butadieno se completa, se añaden 1,99 g (0,800 mmol) del calixareno de la fórmula (6) en una solución de tetrahidrofurano. La mezcla de reacción se mantiene entonces a una temperatura de 40°C durante 45 minutos.

50 La solución se transfiere entonces, todavía bajo una atmósfera de gas inerte, a otro reactor de 15 litros, equipado con una camisa calefactora y agitador, que se prepara para la hidrogenación. Se añaden 1,61 g de butiletilmagnesio en una solución de heptano y 1,22 g de dicloruro de bis-ciclopentadieniltitanio en una suspensión de ciclohexano. La mezcla se coloca entonces bajo presión de hidrógeno (1,5 kPa) y se mantiene a una temperatura de 120°C durante 1 h mientras se agita. La solución se transfiere entonces a un depósito, con antioxidantes añadidos (2,6 g de Irganox 565 y 17,0 g de Irgafos 168) y se transfiere seguidamente a un sistema de extracción en el que el disolvente se elimina por vapor; el producto granular resultante se seca entonces en un horno de vacío.

Las características del polímero estrella hidrogenado resultante se muestran en la Tabla 2.

EJEMPLO 7: SÍNTESIS DEL CALIXARENO DE LA FÓRMULA (8)

Un derivado de calix[8]areno que puede usarse de acuerdo con una forma de realización preferida adicional de la presente invención para sintetizar polímeros estrella es 5,11,17,23,29,35,41,47-octa-terc-butil-49,50,51,52,53,54,55,56-octa-(3-trietoxisilil-propoxi)calix[8]areno, que puede representarse por la estructura (8):



Se introducen 8,25 g (6,36 mmol) de p-terc-butilcalix[8]areno (2), cuya síntesis se describe en el Ejemplo 1, 13,3 ml (153 mmol) de bromoalilo, 4,3 g (76 mmol) de KOH, 2 ml de PEG 600, 20 ml de agua destilada y 20 ml de diclorometano en un matraz de vidrio de 3 bocas y 100 ml equipado con un agitador, termómetro y condensador. La mezcla se mantiene bajo una atmósfera inerte y a temperatura ambiente durante 24 horas. Se añaden 100 ml (100 mmol) de HCl 1N, la mezcla se agita y transfiere a un embudo de separación donde la fase orgánica se extrae con cloroformo, separando la misma de la fase acuosa. El disolvente se elimina a presión reducida, dando lugar a un sólido blanco.

Una vez seco, el producto se recristaliza en metanol.

Se obtienen 5,96 g (rendimiento 58%) del 5,11,17,23,29,35,41,47-octa-terc-butil-49,50,51,52,53,54,55,56-octa-aliloxi-calix[8]areno (7) producto. Se introducen 5,96 g (3,69 mmol) de 5,11,17,23,29,35,41,47-octa-terc-butil-49,50,51,52,53,54,55,56-octa-aliloxi-calix[8]areno (7), 8,16 ml (44,28 mmol) de trietoxisilano, 100 mg (0,19 mmol) de hexacloroplatinato(VI) de dihidrógeno hexahidratado y 50 ml de tolueno bajo una atmósfera inerte en un matraz de vidrio de 3 bocas y 100 ml equipado con un agitador, termómetro y condensador. La mezcla se ajusta hasta reflujo mientras se agita y mantiene bajo tales condiciones durante 16 horas.

La mezcla se filtra en caliente y el disolvente presente en el filtrado se elimina a presión reducida. Una vez seco, el producto se recristaliza en heptano.

Se obtienen 7,55 g (rendimiento 70%) del 5,11,17,23,29,35,41,47-octa-terc-butil-49,50,51,52,53,54,55,56-octa-(3-trietoxisililpropoxi)calix[8]areno (8) producto.

EJEMPLO 8: PREPARACIÓN DEL POLÍMERO ESTRELLA DE ISOPRENO-ESTIRENO HIDROGENADO A PARTIR DEL CALIXARENO DE LA FÓRMULA (8)

Se introducen 8 kg de ciclohexano anhidro bajo una atmósfera de gas inerte (500 kPa, N₂) en un reactor de 15 litros equipado con una camisa calefactora y agitador. Se añaden entonces 47 g de estireno y 1,2 g de tetrahidrofurano. La solución se ajusta termostatzada hasta 40°C. Una vez que se ha alcanzado dicha temperatura, se añaden 0,82 g de n-butil litio en una solución de ciclohexano (12,80 mmol). Después de 20 minutos, una vez que la conversión del estireno se completa, se añaden 423 g de isopreno. Después de 30 minutos, una vez que la conversión del isopreno se completa, se añaden 1,56 g (0,533 mmol) del calixareno de la fórmula (8) en una solución de tetrahidrofurano. La mezcla de reacción se mantiene entonces a una temperatura de 40°C durante 1 h.

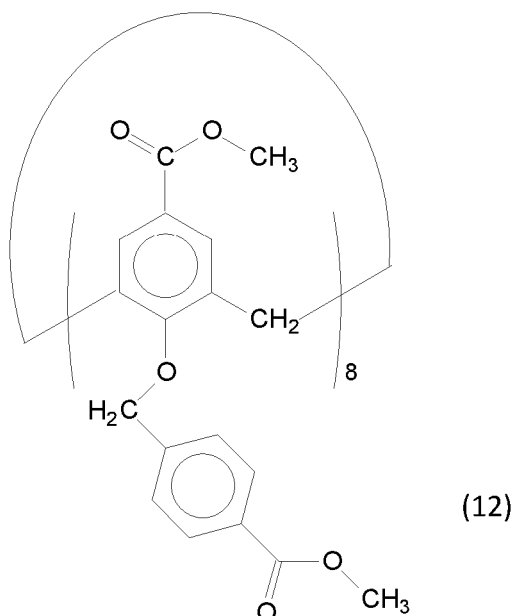
La solución se transfiere entonces, todavía bajo una atmósfera de gas inerte, a otro reactor de 15 litros, equipado con una camisa calefactora y agitador, que se prepara para la hidrogenación.

- 5 Se añaden 1,61 g de butiletilmagnesio en una solución de heptano y 1,22 g de dicloruro de bis-ciclopentadieniltitanio en una suspensión de ciclohexano. La mezcla se coloca entonces bajo presión de hidrógeno (1,5 kPa) y se mantiene a una temperatura de 120°C durante 1 h y 30 minutos mientras se agita. La solución se transfiere entonces a un depósito, con antioxidantes añadidos (2,6 g de Irganox 565 y 17,0 g de Irgafos 168) y se transfiere seguidamente a un sistema de extracción en el que el disolvente se elimina por vapor; el producto granular resultante se seca entonces en un horno de vacío.

Las características del polímero estrella hidrogenado resultante se muestran en la Tabla 1.

10 EJEMPLO 9: SÍNTESIS DEL CALIXARENO DE LA FÓRMULA (12)

Un derivado de calix[8]areno que puede usarse de acuerdo con una forma de realización preferida adicional de la presente invención para sintetizar polímeros estrella es 5,11,17,23,29,35,41,47-octa-metoxicarbonil-49,50,51,52,53,54,55,56-octa-[4-(metoxicarbonil)benciloxi]calix[8]areno, que puede representarse por la estructura (12):



- 15 Se introducen 4,10 g (4,83 mmol) de calix[8]areno (3), cuya síntesis se describe en el Ejemplo 1, 60,8 g (443 mmol) de hexametilentetramina (HMTA) y 450 ml de ácido trifluoroacético bajo una atmósfera inerte en un matraz de 3 bocas y 2 l equipado con un agitador mecánico de paletas, termómetro y condensador. La mezcla se ajusta, mientras se agita, hasta una temperatura de 140°C y mantiene bajo tales condiciones durante 5 horas.

- 20 Se añaden 500 ml (100 mmol) de HCl 1N y 500 ml de CHCl₃, la mezcla se agita y la fase orgánica se separa de la fase acuosa en un embudo de separación.

El disolvente se elimina a presión reducida y el sólido resultante se recrystaliza en diclorometano.

Se obtienen 3,63 g (rendimiento 70%) del 5,11,17,23,29,35,41,47-octa-formil-calix[8]areno (9) producto como un sólido amarillo oscuro.

- 25 Se introducen 3,63 g (3,38 mmol) de 5,11,17,23,29,35,41,47-octa-formil-calix[8]areno (9) en 60 ml de DMSO y 50 ml de agua destilada bajo una atmósfera inerte en un matraz de vidrio de 3 bocas y 500 ml equipado con un agitador mecánico de paletas, termómetro y condensador.

A continuación, se añaden a la mezcla 0,48 g (4,04 mmol) de NaH₂PO₄ y gota a gota, durante un período de 3 horas, una solución de 10 g (111 mmol) de NaClO₂ en 50 ml de agua destilada.

- 30 La mezcla de reacción se deja a temperatura ambiente durante 12 horas con agitación. Se añaden 50 ml (aproximadamente 500 mmol) de HCl concentrado.

La mezcla de reacción se ajusta hasta 5°C y se deja bajo tales condiciones durante 12 horas y el sólido que forma se filtra, se lava con agua destilada y metanol y luego se seca.

Se obtienen 2,44 g (rendimiento 60%) del 5,11,17,23,29,35,41,47-octa-hidroxycarbonil-calix[8]areno (10) producto como un sólido pardo.

- 5 Se introducen 2,44 g (2,03 mmol) de 5,11,17,23,29,35,41,47-octa(hidroxycarbonil)calix[8]areno (10), 1 ml (10 mmol) de H₂SO₄ concentrado y 200 ml (5 mol) de metanol bajo una atmósfera inerte en un matraz de vidrio de 3 bocas y 500 ml provisto con un agitador mecánico, termómetro y condensador. La mezcla se ajusta hasta reflujo mientras se agita y se deja durante 24 horas bajo tales condiciones.

El disolvente se elimina a presión reducida y el sólido resultante se recrystaliza en metanol y seguidamente se seca.

Se obtienen 2,58 g (rendimiento 97%) del 5,11,17,23,29,35,41,47-octa-metoxycarbonil-calix[8]areno (11) producto como un sólido pardo.

- 10 Se introducen 2,58 g (1,97 mmol) de 5,11,17,23,29,35,41,47-octa-metoxycarbonil-calix[8]areno (11), 5,10 g (22,3 mmol) de benzoato de 4-(bromometil)metilo, 1,59 g (9,58 mmol) de KI, 4,11 g (9,58 mmol) de K₂CO₃ y 50 ml de acetona bajo una atmósfera inerte en un matraz de 3 bocas y 100 ml equipado con un agitador, termómetro y condensador. La mezcla se ajusta hasta reflujo mientras se agita y mantiene durante 48 horas bajo tales condiciones de operación.

- 15 Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se añaden 50 ml (50 mmol) de HCl 1N, la mezcla se agita y se extrae con tolueno en un embudo de separación, separando la fase orgánica de la fase acuosa.

El disolvente se elimina a presión reducida, dando lugar a un sólido pardo.

Una vez seco, el producto se recrystaliza en metanol.

- 20 Se obtienen 2,72 g (rendimiento 55,3%) del 5,11,17,23,29,35,41,47-octa-metoxycarbonil-49,50,51,52,53,54,55,56-octa[4-(metoxycarbonil)benciloxi]calix[8]areno (12) producto.

EJEMPLO 10: PREPARACIÓN DEL POLÍMERO ESTRELLA DE ISOPRENO-ESTIRENO HIDROGENADO A PARTIR DEL CALIXARENO DE LA FÓRMULA (12)

- 25 Se introducen 8 kg de ciclohexano anhidro bajo una atmósfera de gas inerte (500 kPa, N₂) en un reactor de 15 litros equipado con una camisa calefactora y agitador. Se añaden entonces 47 g de estireno y 1,2 g de tetrahidrofurano. La solución se ajusta termostatzada hasta 40°C. Una vez que se ha alcanzado dicha temperatura, se añaden 0,82 g de n-butil litio en una solución de ciclohexano (12,80 mmol). Después de 20 minutos, una vez que la conversión del estireno se completa, se añaden 423 g de isopreno. Después de 30 minutos, una vez que la conversión del isopreno se completa, se añaden 1,00 g (0,400 mmol) del calixareno de la fórmula (12) en una solución de tetrahidrofurano. La mezcla de reacción se mantiene entonces a una temperatura de 40°C durante 1 h.

- 30 La solución se transfiere entonces, todavía bajo una atmósfera de gas inerte, a otro reactor de 15 litros, equipado con una camisa calefactora y agitador, que se prepara para la hidrogenación. Se añaden 1,61 g de butiletilmagnesio en una solución de heptano y 1,22 g de dicloruro de bis-ciclopenta-dieniltitanio en una suspensión de ciclohexano. La solución se coloca entonces bajo presión de hidrógeno (1,5 kPa) y se mantiene a una temperatura de 120°C durante 1 h y 30 minutos. La solución se transfiere entonces a un depósito, con antioxidantes añadidos (2,6 g de Irganox 565 y 17,0 g de Irgafos 168) y se transfiere seguidamente a un sistema de extracción en el que el disolvente se elimina por vapor; el producto granular resultante se seca entonces en un horno de vacío.

Las características del polímero estrella hidrogenado resultante se muestran en la Tabla 1.

EJEMPLO 11: PREPARACIÓN DEL POLÍMERO ESTRELLA DE BUTADIENO-ESTIRENO HIDROGENADO A PARTIR DEL CALIXARENO DE LA FÓRMULA (12)

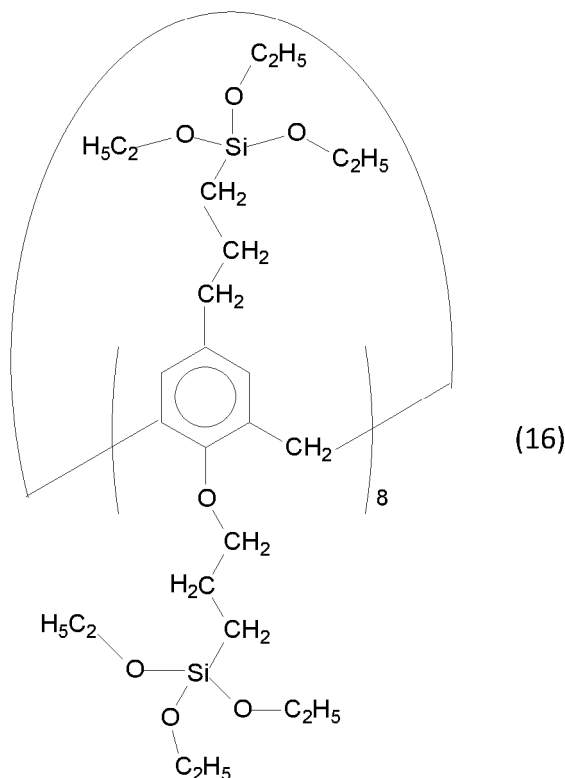
- 40 Se introducen 8 kg de ciclohexano anhidro bajo una atmósfera de gas inerte (500 kPa, N₂) en un reactor de 15 litros equipado con una camisa calefactora y agitador. Se añaden entonces 47 g de estireno y 95 g de tetrahidrofurano. La solución se ajusta termostatzada hasta 40°C. Una vez que se ha alcanzado dicha temperatura, se añaden 0,82 g de n-butil litio en una solución de ciclohexano (12,80 mmol). Después de 20 minutos, una vez que la conversión del estireno se completa, se añaden 423 g de 1,3-butadieno. Después de 30 minutos, una vez que la conversión del butadieno se completa, se añaden 1,00 g (0,400 mmol) del calixareno de la fórmula (12) en una solución de tetrahidrofurano. La mezcla de reacción se mantiene entonces a una temperatura de 40°C durante 1 h.

- 50 La solución se transfiere entonces, todavía bajo una atmósfera de gas inerte, a otro reactor de 15 litros, equipado con una camisa calefactora y agitador, que se prepara para la hidrogenación. Se añaden 1,61 g de butiletilmagnesio en una solución de heptano y 1,22 g de dicloruro de bis-ciclopenta-dieniltitanio en una suspensión de ciclohexano. La mezcla se coloca entonces bajo presión de hidrógeno (1,5 kPa) y se mantiene a una temperatura de 120°C durante 1 h mientras se agita. La solución se transfiere entonces a un depósito, con antioxidantes añadidos (2,6 g de Irganox 565 y 17,0 g de Irgafos 168) y se transfiere seguidamente a un sistema de extracción en el que el disolvente se elimina por vapor; el producto granular resultante se seca entonces en un horno de vacío.

Las características del polímero estrella hidrogenado resultante se muestran en la Tabla 2.

EJEMPLO 12: SÍNTESIS DEL CALIXARENO DE LA FÓRMULA (16)

Un derivado de calix[8]areno que puede usarse de acuerdo con una forma de realización preferida adicional de la presente invención para sintetizar polímeros estrella es 5,11,17,23,29,35,41,47-octa-(3-trietoxisililpropil)-49,50,51,52,53,54,55,56-octa-(3-trietoxisililpropoxi)calix[8]areno, que puede representarse por la estructura (16):



Se introducen 4,10 g (4,84 mmol) de calix[8]areno (3), cuya síntesis se describe en el Ejemplo 1, 10,1 ml (116 mmol) de bromoalilo, 3,3 g (59 mmol) de KOH, 1,5 ml de PEG 600, 15 ml de agua destilada y 15 ml de cloroformo bajo una atmósfera inerte en un matraz de 3 bocas y 100 ml equipado con un agitador, termómetro y condensador. La mezcla se mantiene a temperatura ambiente durante 24 horas bajo una atmósfera inerte. Se añaden 75 ml (75 mmol) de HCl 1N, la mezcla se agita y se realiza la extracción con cloroformo, separando la fase orgánica de la fase acuosa en un embudo de separación.

El disolvente se elimina a presión reducida, dando lugar a un sólido blanco.

Una vez seco, el producto se recrystaliza en metanol. Se obtienen 4,07 g (rendimiento 72%) del 49,50,51,52,53,54,55,56-octa-aliloxicalix[8]areno (13) producto. Se introducen 4,07 g (3,49 mmol) de 49,50,51,52,53,54,55,56-octa-aliloxicalix[8]areno (13) y 50 ml de N,N-dietilanilina bajo una atmósfera inerte en un matraz de 3 bocas y 100 ml equipado con un agitador, termómetro y condensador. La mezcla se ajusta hasta reflujo mientras se agita y mantiene bajo tales condiciones durante 2 horas.

Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se añaden 250 ml de hielo y 250 ml (250 mmol) de HCl 1N.

La mezcla se filtra y el producto sólido se recrystaliza en 2-propanol, dando lugar a 3,01 g (rendimiento 74%) de 5,11,17,23,29,35,41,47-octa-alil-calix[8]areno (14).

Se introducen 3,01 g (2,58 mmol) de 5,11,17,23,29,35,41,47-octa-alil-calix[8]areno (14), 7,5 ml (86 mmol) de bromoalilo, 2,44 g (44 mmol) de KOH, 1 ml de PEG 600, 10 ml de agua destilada y 10 ml de cloroformo bajo una atmósfera inerte en un matraz de 3 bocas y 50 ml equipado con un agitador magnético, termómetro y condensador. La mezcla se mantiene a temperatura ambiente durante 24 horas bajo una atmósfera inerte. Se añaden 50 ml (50 mmol) de HCl 1N, la mezcla se agita y se lleva a cabo la extracción con cloroformo, separando la fase acuosa de la fase orgánica en un embudo de separación.

El disolvente se elimina a presión reducida, dando lugar a un sólido blanco.

Una vez seco, el producto se recrystaliza en metanol.

Se obtienen 2,61 g (rendimiento 68%) del 5,11,17,23,29,35,41,47-octa-alil-49,50,51,52,53,54,55,56-octa-aliloxicalix[8]areno (15) producto. Se introducen 2,61 g (1,75 mmol) de 5,11,17,23,29,35,41,47-octa-alil-49,50,51,52,53,54,55,56-octa-aliloxicalix[8]areno (15), 7,74 ml (42 mmol) de trietoxisilano, 100 mg (0,19 mmol) de hexacloroplatinato(VI) de hidrógeno hexahidratado y 50 ml de tolueno bajo una atmósfera inerte en un matraz de vidrio de 3 bocas y 100 ml equipado con un agitador, termómetro y condensador. La mezcla se ajusta hasta reflujo mientras se agita y mantiene bajo tales condiciones durante 16 horas.

La mezcla se filtra en caliente y el disolvente presente en el filtrado se elimina a presión reducida.

Una vez seco, el producto se recrystaliza en heptano. Se obtienen 5,05 g (rendimiento 70%) del 5,11,17,23,29,35,41,47-octa-(3-trietoxisililpropil)-49,50,51,52,53,54,55,56-octa-(3-trietoxisililpropoxi)calix[8]areno (16) producto.

EJEMPLO 13: PREPARACIÓN DEL POLÍMERO ESTRELLA DE BUTADIENO-ESTIRENO HIDROGENADO A PARTIR DEL CALIXARENO DE LA FÓRMULA (16)

Se introducen 8 kg de ciclohexano anhidro bajo una atmósfera de gas inerte (500 kPa, N₂) en un reactor de 15 litros equipado con una camisa calefactora y agitador. Se añaden entonces 47 g de estireno y 95 g de tetrahidrofurano. La solución se ajusta termostatzada hasta 40°C. Una vez que se ha alcanzado dicha temperatura, se añaden 0,82 g de n-butil litio en una solución de ciclohexano (12,80 mmol). Después de 20 minutos, una vez que la conversión del estireno se completa, se añaden 423 g de 1,3-butadieno. Después de 30 minutos, una vez que la conversión del butadieno se completa, se añaden 1,10 g (0,267 mmol) del calixareno de la fórmula (16) en una solución de tetrahidrofurano. La mezcla de reacción se mantiene entonces a una temperatura de 40°C durante 1 h y 15 minutos.

La solución se transfiere entonces, todavía bajo una atmósfera de gas inerte, a otro reactor de 15 litros, equipado con una camisa calefactora y agitador, que se prepara para la hidrogenación.

Se añaden 1,61 g de butileilmagnesio en una solución de heptano y 1,22 g de dicloruro de bis-ciclopentadieniltitanio en una suspensión de ciclohexano. La solución se coloca entonces bajo presión de hidrógeno (1,5 kPa) y se mantiene a una temperatura de 120°C durante 1 h mientras se agita. La solución se transfiere entonces a un depósito, con antioxidantes añadidos (2,6 g de Irganox 565 y 17,0 g de Irgafos 168) y se transfiere seguidamente a un sistema de extracción en el que el disolvente se elimina por vapor; el producto granular resultante se seca entonces en un horno de vacío.

Las características del polímero estrella hidrogenado resultante se muestran en la Tabla 2.

EJEMPLO 14: PREPARACIÓN DE UN SEGUNDO POLÍMERO ESTRELLA DE BUTADIENO-ESTIRENO HIDROGENADO A PARTIR DEL CALIXARENO DE LA FÓRMULA (16)

Se introducen 8 kg de ciclohexano anhidro bajo una atmósfera de gas inerte (500 kPa, N₂) en un reactor de 15 litros equipado con una camisa calefactora y agitador. Se añaden entonces 47 g de estireno y 95 g de tetrahidrofurano. La solución se ajusta termostatzada hasta 40°C. Una vez que se ha alcanzado dicha temperatura, se añaden 2,47 g de n-butil litio en una solución de ciclohexano (38,56 mmol). Después de 20 minutos, una vez que la conversión del estireno se completa, se añaden 423 g de 1,3-butadieno. Después de 30 minutos, una vez que la conversión del butadieno se completa, se añaden 3,31 g (0,803 mmol) del calixareno de la fórmula (16) en una solución de tetrahidrofurano. La mezcla de reacción se mantiene entonces a una temperatura de 40°C durante 1 h y 15 minutos.

La solución se transfiere entonces, todavía bajo una atmósfera de gas inerte, a otro reactor de 15 litros, equipado con una camisa calefactora y agitador, que se prepara para la hidrogenación. Se añaden 1,61 g de butileilmagnesio en una solución de heptano y 1,22 g de dicloruro de bis-ciclopentadieniltitanio en una suspensión de ciclohexano. La solución se coloca entonces bajo presión de hidrógeno (1,5 kPa) y se mantiene a una temperatura de 120°C durante 1 h mientras se agita. La solución se transfiere entonces a un depósito, con antioxidantes añadidos (2,6 g de Irganox 565 y 17,0 g de Irgafos 168) y se transfiere seguidamente a un sistema de extracción en el que el disolvente se elimina por vapor; el producto granular resultante se seca entonces en un horno de vacío.

Las características del polímero estrella hidrogenado resultante se muestran en la Tabla 2.

TABLA 1: POLÍMEROS DE ISOPRENO-ESTIRENO HIDROGENADOS Y CARACTERÍSTICAS DE LOS MISMOS

Producto	Ejemplo 2	Ejemplo 4	Ejemplo 8	Ejemplo 10
Tipo de núcleo	Calixareno (5)	Calixareno (6)	Calixareno (8)	Calixareno (12)
Estructura del calixareno				
R ₁	-C ₆ H ₁₃	-CH ₂ (C ₆ H ₅)COOCH ₃	-(CH ₂) ₃ Si(OC ₂ H ₅) ₃	-CH ₂ (C ₆ H ₅)COOCH ₃
R ₂	-CH ₂ Cl	-C(CH ₃) ₃	-C(CH ₃) ₃	-COOCH ₃
R ₃	H	H	H	H
R ₄	H	H	H	H
R ₅	H	H	H	H
R ₆	H	H	H	H
n	8	8	8	8
Estructura del segmento de polímero				
Monómeros	Isopreno-estireno	Isopreno-estireno	Isopreno-estireno	Isopreno-estireno
% de hidrogenación	95	93	94	94
% en peso estireno	10	10	10	10
Propiedades del polímero				
Mw*10 ³ , dalton (a)	280	345	480	609
Mw*10 ³ , dalton (a)	224	278	384	483
Mw*10 ³ segmentos de polímero, dalton (a)	70	43	40	39
Mw/Mn	1,25	1,24	1,25	1,26
Número teórico de segmentos de polímero	8	16	24	32

(a) valores obtenidos por GPC/UV

TABLA 2: POLÍMEROS DE BUTADIENO-ESTIRENO HIDROGENADOS Y CARACTERÍSTICAS DE LOS MISMOS
EJEMPLOS 15-25: FORMULACIONES LUBRICANTES

<u>Producto</u>	<u>Ejemplo 5</u>	<u>Ejemplo 6 6</u>	<u>Ejemplo 11</u>	<u>Ejemplo 13</u>	<u>Ejemplo 14</u>
<u>Tipo de núcleo</u>	Calixareno (6)	Calixareno (6)	Calixareno (12)	Calixareno (16)	Calixareno (16)
<u>Estructura del calixareno</u>					
R ₁	-CH ₂ (C ₆ H ₅)COOCH ₃	-CH ₂ (C ₆ H ₅)COOCH ₃	-CH ₂ (C ₆ H ₅)COOCH ₃	-(CH ₂) ₃ Si(OC ₂ H ₅) ₃	-(CH ₂) ₃ Si(OC ₂ H ₅) ₃
R ₂	-C(CH ₃) ₃	-C(CH ₃) ₃	-COOCH ₃	-(CH ₂) ₃ Si(OC ₂ H ₅) ₃	-(CH ₂) ₃ Si(OC ₂ H ₅) ₃
R ₃	H	H	H	H	H
R ₄	H	H	H	H	H
R ₅	H	H	H	H	H
R ₆	H	H	H	H	H
n	8	8	8	8	8
<u>Estructura del segmento de polímero</u>					
Monómeros	butadieno-estireno	butadieno	butadieno-estireno	butadieno-estireno	butadieno-estireno
% de 1,2-vinilo	55	54	55	53	54
% de hidrogenación	99	99	98	98	99
% en peso estireno	10	0	10	10	10
<u>Propiedades del polímero</u>					
Mw*10 ³ , dalton (a)	354	343	600	807	340
Mw*10 ³ , dalton (a)	295	281	480	621	274
Mw*10 ³ segmentos de polímero, dalton (a)	42	41	38	37	14
Mw/Mn	1,20	1,22	1,25	1,3	1,24
Número teórico de segmentos de polímero	16	16	32	48	48

(a) valores obtenidos por GPC/UV

Las soluciones de polímeros estrella se prepararon en Aceite Base Disolvente Neutro 150 del Grupo I (Eni SN 150). La disolución se llevó a cabo calentando el aceite base hasta una temperatura de 130°C, añadiendo el polímero y agitando a esta temperatura hasta que se completa la disolución. Las Tablas 3 y 4 muestran las concentraciones de los polímeros estrella en el aceite base. Usando las mismas condiciones de operación, se prepararon a continuación

5 soluciones en aceite base SN 150 del producto comercial Infineum Shellvis 260 (SV 260), que es un polímero estrella de estireno-isopreno hidrogenado con un núcleo de PDVB, y del producto comercial Eni MX 4006, que es un copolímero de etileno-propileno lineal. La Tabla 5 muestra las concentraciones de los polímeros comerciales en el aceite base.

10 Los siguientes parámetros, mostrados en las Tablas 3, 4 y 5, se determinaron en las soluciones de los polímeros en el aceite base:

- índice de estabilidad al cizallamiento (método CEC-I-14-93);
- poder espesante.

El índice de estabilidad al cizallamiento se determinó en una solución constituida por 10% en peso de la solución de polímero en aceite base y por 90% en peso de aceite base SN 150.

15 El poder espesante se calcula como la diferencia entre el valor de viscosidad cinemática a 100°C de la solución de polímero al 1% en peso en SN 150 y el valor de viscosidad cinemática a 100°C del aceite SN 150.

Usando las soluciones concentradas de polímeros como aditivos mejoradores del índice de viscosidad, se prepararon los aceites lubricantes de motor correspondientes de grado de viscosidad SAE 10W-40 de la siguiente composición, expresados como porcentaje en peso relativo al aceite lubricante:

- 20
- Aceites base: 79,1% en peso;
 - Paquete de aditivos (paquete DI): 13,8% en peso;
 - Mejorador del índice de viscosidad (VI): 7% en peso;
 - Aditivo reductor del punto de vertido (PPD): 0,1% en peso.

También se añadieron al lubricante 50 partes por millón (ppm) de antiespumante.

25 El paquete de aditivos usado es una mezcla de los siguientes aditivos: aditivos dispersantes, detergentes, antioxidantes y aditivos antidesgaste.

Se determinaron los siguientes parámetros en los aceites lubricantes:

- Viscosidad cinemática a 100°C (método ASTM D 445)
- Viscosidad cinemática a 40°C (método ASTM D 445)
- 30 – Índice de viscosidad (método ASTM D 2270)
- Viscosidad CCS a -25°C (método ASTM D 5293)
- Viscosidad MRV a -30°C (método ASTM D 4684)
- Límite de elasticidad MRV (método ASTM D 4684)
- Pérdida de viscosidad porcentual por despolimerización (método CEC I-14-93)
- 35 – Índice de gelificación (método ASTM D 5133)
- Temperatura de gelificación (método ASTM D 5133)
- Viscosidad HTHS (método CEC I-36-90)
- Punto de vertido (método ASTM D 6892)
- Depósitos a alta temperatura (método ASTM D 7097).

40

Las Tablas 3, 4 y 5 muestran los resultados.

TABLA 3: FORMULACIONES LUBRICANTES CON POLÍMEROS ESTRELLA DE ISOPRENO-ESTIRENO HIDROGENADOS

<u>Formulaciones</u>	<u>Ejemplo 15</u>	<u>Ejemplo 16</u>	<u>Ejemplo 17</u>	<u>Ejemplo 18</u>
<u>Polímero</u>	Ejemplo 2	Ejemplo 4	Ejemplo 8	Ejemplo 10
Poder espesante a 100°C (cSt) (1% en peso de polímero en SN 150)	6,6	7,6	9,6	11,5
<u>Solución concentrada del polímero en aceite base</u>				
Contenido de polímero (% en peso)	12,0	10,45	8,3	6,9
Aceite base SN 150 (% en peso)	88,0	89,55	91,7	93,1
Índice de estabilidad al cizallamiento (%)	23	7	13	17
<u>Composición y propiedades del aceite 10W-40</u>				
Solución concentrada de polímero (mejorador VI) (% en peso)	7	7	7	7
Aceites base (% en peso)	79,1	79,1	79,1	79,1
Paquete de aditivos (% en peso)	13,8	13,8	13,8	13,8
Reductor del punto de vertido (% en peso)	0,1	0,1	0,1	0,1
Viscosidad cinemática a 40°C (cSt)	92,05	92,26	92,14	91,50
Viscosidad cinemática a 100°C (cSt)	13,71	13,78	13,78	13,62
Índice de viscosidad	151	152	152	151
Viscosidad HTHS (cP)	3,72	3,85	3,91	3,95
Viscosidad CCS a -25°C (cP)	6900	6650	6400	6350
Viscosidad MRV a -30°C (cP)	28200	26600	26500	25600
Límite de elasticidad MRV	<35	<35	<35	<35
Pérdida de viscosidad por despolimerización (%)	11,5	3,6	6,7	8,7
Índice de gelificación	4,1	4,5	4,5	4,6
Temperatura de gelificación (°C)	-29,8	-29,5	-29,1	-28,1
Punto de vertido (°C)	-39	-39	-39	-39
Depósitos TEOST MHT totales (mg)	28,5	25,0	22,6	21,4

TABLA 4: FORMULACIONES LUBRICANTES CON POLÍMEROS ESTRELLA DE BUTADIENO-ESTIRENO Y BUTADIENO HIDROGENADOS

Formulaciones	Ejemplo 19	Ejemplo 20	Ejemplo 21	Ejemplo 22	Ejemplo 23
Polímero	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 11	Ejemplo 13	Ejemplo 14
Poder espesante a 100°C (cSt) (1% en peso de polímero en SN 150)	6,3	6,4	9,5	12,4	6,2
Solución concentrada del polímero en aceite base					
Contenido de polímero (% en peso)	12,40	12,20	8,20	6,30	12,40
Aceite base SN 150 (% en peso)	87,60	88,80	92,80	93,70	96,6
Índice de estabilidad al cizallamiento (%)	9	10	22	32	3
Composición y propiedades del aceite 10W-40					
Solución concentrada de polímero (mejorador VI) (% en peso)	7	7	7	7	7
Aceites base (% en peso)	79,1	79,1	79,1	79,1	79,1
Paquete de aditivos (% en peso)	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8
Reductor del punto de vertido (% en peso)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Viscosidad cinemática a 40°C (cSt)	91,15	92,55	91,30	93,45	92,46
Viscosidad cinemática a 100°C (cSt)	13,65	13,82	13,60	13,86	13,77
Índice de viscosidad	152	152	151	151	151
Viscosidad HTHS (cP)	3,95	3,90	3,86	3,75	3,93
Viscosidad CCS a -25°C (cP)	6800	6750	6500	6300	6850
Viscosidad MRV a -30°C (cP)	27300	26500	25000	23400	27500
Límite de elasticidad MRV	<35	<35	<35	<35	<35
Pérdida de viscosidad por despolimerización	4,8	5,3	11,7	17,1	1,6

<u>Formulaciones</u>	<u>Ejemplo 19</u>	<u>Ejemplo 20</u>	<u>Ejemplo 21</u>	<u>Ejemplo 22</u>	<u>Ejemplo 23</u>
(%)					
Índice de gelificación	4,2	4,8	4,3	4,4	4,3
Temperatura de gelificación (°C)	-28,9	-27,9	-26,0	-25,9	-26,0
Punto de vertido (°C)	-42	-42	-42	-42	-42
Depósitos TEOST MHT totales (mg)	25,1	32,5	24,7	23,6	24,0

TABLA 5: FORMULACIONES LUBRICANTES CON POLÍMEROS COMERCIALES MX 4006 Y SV 260

<u>Formulaciones</u>	<u>Ejemplo comparativo 24</u>	<u>Ejemplo comparativo 25</u>
<u>Polímero</u>	MX 4006	SV 260
Poder espesante a 100°C (cSt) (1% en peso de polímero en SN 150)	5,2	7,5
<u>Solución concentrada del polímero en aceite base</u>		
Contenido de polímero (% en peso)	13,05	10,55
Aceite base SN 150 (% en peso)	86,95	89,45
Índice de estabilidad al cizallamiento (%)	25	10
<u>Composición y propiedades del aceite 10W-40</u>		
Solución concentrada de polímero (mejorador VI) (% en peso)	7	7
Aceites base (% en peso)	79,1	79,1
Paquete de aditivos (% en peso)	13,8	13,8
Reductor del punto de vertido (% en peso)	0,1	0,1
Viscosidad cinemática a 40°C (cSt)	94,65	91,28
Viscosidad cinemática a 100°C (cSt)	13,96	13,69
Índice de viscosidad	151	152
Viscosidad HTHS (cP)	4,01	3,87

Formulaciones	Ejemplo comparativo 24	Ejemplo comparativo 25
Viscosidad CCS a -25°C (cP)	6780	6671
Viscosidad MRV a -30°C (cP)	21500	29300
Límite de elasticidad MRV (mPa)	<35	<35
Pérdida de viscosidad por despolimerización (%)	11	5,2
Índice de gelificación	5,3	4,7
Temperatura de gelificación (°C)	-12,8	-28,9
Punto de vertido (°C)	-36	-39
Depósitos TEOST MHT totales (mg)	31,7	25,7

Tomando como base los resultados mostrados en las Tablas 3 y 4 y 5, es claro que los polímeros radiales de la presente invención con un núcleo central constituido por calixarenos tienen características, tales como capacidad espesante, estabilidad al cizallamiento, estabilidad frente a la oxidación y resistencia a la formación de depósitos y comportamiento a baja temperatura, que los hacen muy adecuados para su uso como aditivos mejoradores del índice de viscosidad en aceites lubricantes.

En particular, el polímero (Ejemplo 4) usado en la formulación del Ejemplo 16, constituido por un núcleo de calixareno al que están enlazados 16 segmentos de polímero de isopreno-estireno hidrogenados, presenta estabilidad al cizallamiento mecánico (índice de estabilidad al cizallamiento, pérdida de viscosidad por despolimerización) que es mejor que la del producto estrella comercial SV 260 (Ejemplo comparativo 26) que está constituido por el mismo tipo de segmentos de polímero, pero con un núcleo de PDVB. Usar el mismo calixareno del Ejemplo 4, pero introduciendo 16 segmentos de polímero de butadieno-estireno o polibutadieno, da lugar a polímeros estrella (Ejemplos 5 y 6) que, cuando se usan en las formulaciones de los Ejemplos 19 y 20, presentan valores de poder espesante y estabilidad al cizallamiento mecánico que son buenos, pero ligeramente peores que los obtenidos en el Ejemplo 16. Sin embargo, se prefiere usar butadieno en lugar de isopreno por razones de coste y disponibilidad comercial. Además, introducir copolímeros que contienen estireno (por ejemplo, estireno-butadieno) en el calixareno garantiza mayor resistencia a la formación de depósitos en comparación con los segmentos de polidieno (por ejemplo, polibutadieno).

Aumentar el número de segmentos de polímero hidrogenados de un peso molecular similar enlazados al núcleo de calixareno, bien sea de la serie de copolímeros de butadieno-estireno (Ejemplos 19, 21 y 22) o de la serie de copolímeros de isopreno-estireno (Ejemplos 16, 17 y 18) da como resultado un considerable aumento en el poder espesante a costa de una ligera reducción en la estabilidad al cizallamiento mecánico. En particular, los polímeros estrella (Ejemplos 10 y 13) usados en las formulaciones de los Ejemplos 18 y 22, y constituidos respectivamente por 32 y 48 segmentos de polímero, tienen valores de poder espesante de más del doble de, junto con valores de estabilidad mecánica comparables, los del producto comercial Eni MX 4006, un copolímero de etileno-propileno lineal.

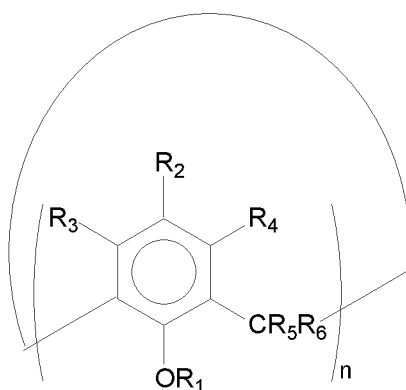
Además, a idéntico poder espesante, cuando mayor es el número de segmentos de polímero enlazados al núcleo de calixareno, mejor es la estabilidad al cizallamiento mecánico. Esto se debe a que el polímero (Ejemplo 14) usado en la formulación del Ejemplo 23, constituido por 48 segmentos de polímero de butadieno-estireno hidrogenado de bajo peso molecular, presenta el mismo poder espesante que, pero mucho mejor estabilidad al cizallamiento que, el polímero (Ejemplo 15) usado en la formulación del Ejemplo 19 que está constituido por 16 segmentos de polímero de butadieno-estireno de alto peso molecular.

REIVINDICACIONES

1. Polímeros hidrogenados con una estructura radial que tienen un núcleo constituido por calixarenos de la fórmula general (I), al núcleo de los cuales está enlazado un número P de segmentos de polímero lineal hidrogenado seleccionado de:

- 5
- homopolímeros o copolímeros hidrogenados de dienos conjugados; o
 - copolímeros hidrogenados de dichos dienos y monoalquénil arenos, y
 - mezclas de los mismos

siendo dicha fórmula (I)



10 en donde:

- R₁, R₂, R₃ y R₄ están seleccionados independientemente de hidrógeno; un grupo que contiene carbono e hidrógeno; un grupo que también contiene heteroátomos además de carbono e hidrógeno; un grupo que también contiene silicio además de carbono, hidrógeno y heteroátomos;
- uno de los dos sustituyentes R₅ y R₆ es hidrógeno, mientras que el otro puede ser hidrógeno o alquilo, con un
- 15 número de átomos de carbono entre 1 y 6, preferiblemente metilo y etilo;
- n es un número entero en el intervalo entre 4 y 16.

2. Polímeros radiales hidrogenados según la reivindicación 1, en donde los segmentos de polímero lineal son homopolímeros hidrogenados o copolímeros hidrogenados de dienos conjugados seleccionados de butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 3-butil-1,3-octadieno, 1-fenil-1,3-butadieno y 1,3-hexadieno.

20 3. Polímeros radiales hidrogenados según la reivindicación 2, en donde los segmentos de polímero lineal están seleccionados de homopolímeros o copolímeros de butadieno e isopreno.

4. Polímeros radiales hidrogenados en donde los segmentos de polímero lineal son copolímeros hidrogenados de los dienos conjugados según la reivindicación 2 y de monoalquénil arenos seleccionados de estireno, orto-metilestireno, para-metilestireno, meta-metilestireno, terc-butilestireno y monovinilnaftaleno.

25 5. Polímeros radiales hidrogenados según la reivindicación 4, en donde los segmentos de polímero lineal son copolímeros hidrogenados de butadieno y estireno, o copolímeros hidrogenados de isopreno y estireno.

6. Polímeros radiales hidrogenados según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde R₁ y R₂ pueden estar seleccionados de:

- un alquilo que tiene un número de átomos de carbono entre 1 y 24; o
- 30 - un grupo que también contiene heteroátomos además de carbono e hidrógeno y que tiene un número de átomos de carbono entre 1 y 16; o
- un grupo que también contiene silicio además de carbono, hidrógeno y heteroátomos en donde el número de átomos de carbono varía entre 5 y 21; o
- un grupo hidrocarbonado insaturado, con o sin heteroátomos, que tiene un número de átomos de carbono entre 2 y
- 35 16.

7. Polímeros radiales hidrogenados según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde R_3 , R_4 , R_5 y R_6 son simultáneamente hidrógeno.
8. Polímeros radiales hidrogenados según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde P está entre 4 y 72.
- 5 9. Polímeros radiales hidrogenados según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el peso molecular promedio en peso (M_w) de cada uno de los segmentos de polímero lineal hidrogenado que constituye el polímero radial hidrogenado está entre 10000 y 200000.
10. Polímeros radiales hidrogenados según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el peso molecular promedio en peso (M_w) de los polímeros radiales hidrogenados está entre 100000 y 2000000.
- 10 11. Un método de síntesis según las reivindicaciones 1 a 10 que comprende las siguientes etapas:
- i. sintetizar un calixareno de la fórmula general (I);
 - ii. preparar los segmentos de polímero lineal por polimerización aniónica en solución de uno o más dienos conjugados, o por copolimerización de uno o más dienos conjugados y un monoalquénil areno, en presencia de un iniciador iónico para formar un polímero aniónico vivo;
 - 15 iii. hacer reaccionar el polímero aniónico vivo obtenido en (ii) con el calixareno sintetizado en (i) para formar un polímero con una estructura radial; y
 - iv. hacer reaccionar, por hidrogenación selectiva, las insaturaciones olefínicas presentes en el polímero radial obtenido en (iii) para obtener un polímero radial hidrogenado.
- 20 12. Un método de síntesis para los polímeros radiales según la reivindicación 11, en donde los polímeros vivos son aquellos que derivan de la copolimerización de un dieno conjugado con un monoalquénil areno, y caracterizados por un contenido en monoalquénil areno entre 3% en peso y 30% en peso relativo al peso total del copolímero, y un contenido en dieno entre 97% en peso y 70% en peso relativo al peso total del copolímero.
- 25 13. Un método según la reivindicación 12, en donde los polímeros vivos son aquellos que derivan de la copolimerización de butadieno y estireno, y están caracterizados por un contenido en estireno entre 5% en peso y 25% en peso relativo al peso total del copolímero y un contenido en butadieno entre 95% en peso y 75% en peso relativo al peso total del copolímero.
14. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en donde la cantidad de calixareno añadido en la reacción de acoplamiento del polímero aniónico vivo con el calixareno en la etapa (iii) está entre 0,8/P mol y 1,2/P mol por mol de polímero vivo.
- 30 15. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en donde la reacción de acoplamiento del polímero aniónico vivo con el calixareno en la etapa (iii) se lleva a cabo en presencia de un disolvente inerte seleccionado de compuestos hidrocarbonados alifáticos, compuestos hidrocarbonados aromáticos y éteres.
16. Un método según la reivindicación 15, en donde el disolvente inerte es el mismo que el usado en la etapa (ii).
- 35 17. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16, en donde la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción de acoplamiento del polímero aniónico vivo con el calixareno en la etapa (iii) está entre 0°C y 150°C, y dicha reacción se lleva a cabo bajo una atmósfera inerte a una presión absoluta en el intervalo entre 50,6 y 1013 kPa.
- 40 18. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 17, en donde el polímero radial obtenido en la etapa de reacción (iii) se hidrogena en la etapa de reacción (iv) de una forma tal que el grado de hidrogenación de las insaturaciones olefínicas presentes inicialmente es mayor que 85%, preferiblemente mayor que 94%.
19. Composiciones lubricantes que contienen uno o más polímeros radiales según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
20. Composiciones lubricantes que contienen uno o más polímeros radiales según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en solución con uno o más aceites base lubricantes.
- 45 21. Composiciones lubricantes según la reivindicación 20, en donde los aceites base lubricantes están seleccionados de aceites sintéticos, aceites minerales, aceites vegetales, aceites de origen animal y mezclas de los mismos.
22. Composiciones lubricantes según una cualquiera de las reivindicaciones 19 a 21, en donde los polímeros radiales hidrogenados se usan en una concentración total, expresada como porcentaje en peso del polímero en el aceite lubricante final, entre 0,1 y 5.
- 50

23. Composiciones lubricantes según una cualquiera de las reivindicaciones 19 a 22 que contienen además uno o más aditivos seleccionados de aditivos detergentes, aditivos dispersantes, aditivos antioxidantes, aditivos modificadores de la fricción, aditivos antidesgaste y para presiones extremas, inhibidores de la corrosión, aditivos reductores del punto de vertido, inhibidores de espuma, emulsionantes y otros.