

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 722 853**

51 Int. Cl.:

C08F 230/06 (2006.01)

C10M 145/14 (2006.01)

C08L 43/00 (2006.01)

C08F 220/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.01.2015 PCT/EP2015/051518**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.07.2015 WO15110643**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.01.2015 E 15700905 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2019 EP 3099721**

54 Título: **Composiciones lubricantes que comprenden copolímeros termoasociativos e intercambiables**

30 Prioridad:

27.01.2014 FR 1450657

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

19.08.2019

73 Titular/es:

TOTAL MARKETING SERVICES (33.3%)

24 Cours Michelet

92800 Puteaux, FR;

ECOLE SUPÉRIEURE DE PHYSIQUE ET DE

CHIMIE INDUSTRIELLES DE LA VILLE DE PARIS

(33.3%) y

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE

SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) (33.3%)

72 Inventor/es:

NGUYEN, THI HANG NGA;

NICOLAY, RENAUD;

IOVINE, RAPHAËLE y

ILIOPOULOS, ILIAS

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 722 853 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

Composiciones lubricantes que comprenden copolímeros termoasociativos e intercambiables

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una composición resultante de la mezcla de al menos un aceite lubricante, al menos un copolímero estadístico A1, y al menos un compuesto A2 que comprende al menos dos funciones de éster borónico; el copolímero estadístico A1 es el resultado de la copolimerización de al menos un primer monómero M1 que lleva funciones diol y al menos un segundo monómero M2 de estructura química diferente de la del monómero M1.

La invención también se refiere al uso de esta composición para lubricar una pieza mecánica.

10 El campo de la presente invención es el de los lubricantes.

Antecedentes de la técnica

15 Las composiciones lubricantes son composiciones aplicadas entre las superficies, en concreto superficies metálicas, de piezas móviles. Permiten reducir la fricción y el desgaste entre dos piezas en contacto y en movimiento entre sí. Sirven asimismo para disipar una parte de la energía térmica generada por esta fricción. Las composiciones lubricantes forman una película protectora entre las superficies de las piezas a las que se aplican.

Las composiciones utilizadas para la lubricación de piezas mecánicas están generalmente constituidas por un aceite base y aditivos. El aceite base, en concreto de origen petrolífero o de origen sintético, presenta variaciones en la viscosidad cuando se varía la temperatura.

20 De hecho, cuando la temperatura de un aceite base aumenta, su viscosidad disminuye y cuando la temperatura del aceite base disminuye, su viscosidad aumenta. Sin embargo, el espesor de la película protectora es proporcional a la viscosidad, por lo que también depende de la temperatura. Una composición presenta buenas propiedades lubricantes si el espesor de la película protectora permanece esencialmente constante independientemente de las condiciones y la duración del uso del lubricante.

25 En un motor de combustión interna, una composición lubricante puede estar sometida a cambios de temperatura externos o internos. Los cambios de temperatura externos se deben a variaciones de temperatura del aire ambiente, como las variaciones de temperatura entre verano e invierno, por ejemplo. Los cambios de temperatura internos son consecuencia de la puesta en marcha del motor. La temperatura de un motor es más baja durante su fase de arranque, en concreto en clima frío, que durante un uso prolongado. Por consiguiente, el espesor de la película protectora puede variar en estas diferentes situaciones.

30 Existe por ende la necesidad de disponer de una composición lubricante que posea buenas propiedades de lubricación y cuya viscosidad esté poco sujeta a variaciones de temperatura.

35 Es conocido añadir aditivos que mejoran la viscosidad de una composición lubricante. Estos aditivos tienen por función modificar el comportamiento reológico de la composición lubricante. Permiten favorecer una viscosidad esencialmente constante en un intervalo de temperatura donde se utiliza la composición lubricante. Por ejemplo, estos aditivos limitan la disminución de la viscosidad de la composición lubricante cuando la temperatura se eleva o limitan el aumento de la viscosidad de la composición lubricante cuando la temperatura disminuye.

40 Los aditivos que mejoran la viscosidad (o aditivos que mejoran el índice de viscosidad) utilizados actualmente son polímeros como polialfa-olefinas, polimetacrilatos de metilo, copolímeros resultantes de la polimerización de un monómero etilénico y una alfa-olefina. Estos polímeros son de alto peso molecular. En general, la contribución de estos polímeros al control de la viscosidad es particularmente importante dado que su peso molecular es elevado.

Sin embargo, los polímeros de alto peso molecular presentan el inconveniente de tener una baja resistencia al cizallamiento permanente en comparación con los polímeros de la misma naturaleza pero de menor tamaño.

45 No obstante, una composición lubricante está sometida a importantes esfuerzos de cizallamiento, en concreto en los motores de combustión interna, en donde las superficies en fricción tienen un distanciamiento muy pequeño y las presiones ejercidas sobre las piezas son elevadas. Estos esfuerzos de cizallamiento en los polímeros de alto peso molecular causan cortes en las cadenas macromoleculares. El polímero así degradado ya no posee propiedades espesantes, y la viscosidad cae de manera irreversible. Esta pérdida de resistencia al cizallamiento permanente conduce por ende a una degradación de las propiedades de lubricación de la composición lubricante.

50 Los polímeros de la técnica anterior, en concreto los PMMA (polimetacrilatos de metilo) tienen un comportamiento reoespesante. Con una alta tasa de cizallamiento, la cadena de los PMMA se rompe. Esto da como resultado la formación de dos moléculas que tienen aproximadamente la mitad del peso molar del PMMA inicial. El volumen hidrodinámico total de estas dos pequeñas moléculas es inferior al del PMMA inicial, lo que provoca una contribución a la viscosidad más baja y da como resultado una reducción de la viscosidad.

Los copolímeros de etileno-alfaolefina que tienen un alto contenido de etileno son aditivos que mejoran la viscosidad y son estables al cizallamiento. Sin embargo, estos polímeros presentan el inconveniente de añadirse en las composiciones que los contienen y conducen a composiciones lubricantes extremadamente viscosas, tales como geles. Esta adición se produce generalmente en condiciones ambientales o durante el enfriamiento.

5 Asimismo, el solicitante se fijó como objetivo la formulación de nuevas composiciones lubricantes cuya viscosidad se controle mejor con respecto a las composiciones lubricantes de la técnica anterior. En particular, tiene como objetivo proporcionar nuevos aditivos reológicos, que cuando se introducen en un aceite base, tienen un comportamiento invertido frente a una modificación de la temperatura con respecto al comportamiento del aceite base y los aditivos reológicos del tipo de polímero de la técnica anterior.

10 Este objetivo se logra gracias a los nuevos aditivos reológicos que pueden asociarse, para posiblemente formar un gel, e intercambiarse de manera termorreversible. A diferencia del aceite base que se fluidifica a medida que aumenta la temperatura, los aditivos de la presente invención presentan la ventaja de espesar el medio donde se dispersan cuando aumenta la temperatura.

15 Esta característica resulta del uso combinado de dos compuestos particulares, un copolímero que lleva funciones diol y un compuesto que comprende funciones éster borónico.

20 Se conoce a partir del documento WO2013147795, polímeros de los cuales al menos un monómero comprende funciones éster borónico. Estos polímeros se utilizan para la fabricación de aparatos electrónicos, en concreto para aparatos que se desean obtener una interfaz de usuario flexible. Estos polímeros también se utilizan como productos intermedios de síntesis. Permiten funcionalizar los polímeros por acoplamiento con grupos luminiscentes, grupos transportadores de electrones, etc. El acoplamiento de estos grupos se lleva a cabo mediante reacciones convencionales de química orgánica, que hacen intervenir al átomo de boro, como por ejemplo, el acoplamiento de Suzuki. Sin embargo, no se contempla ningún otro uso de estos polímeros en el campo de las composiciones lubricantes, ni una asociación con otros compuestos.

25 Se conoce a partir del documento US 4.401.797 un copolímero resultante de la copolimerización de un monómero de metacrilato de metilo (MMA) y un monómero de metacrilato de glicerilo opcionalmente protegido por un éster borónico (a saber el metacrilato de glicerilo del ácido butilborónico (BBA-GMA)). Este copolímero forma un hidrogel en presencia de agua y se utiliza para la fabricación de lentes de contacto. Sin embargo, no se contempla ningún otro uso de este copolímero en el campo de las composiciones lubricantes, ni una asociación a través de enlaces químicos intercambiables con otros compuestos.

30 El documento EP0570073 describe un aditivo que mejora el índice de viscosidad de una composición lubricante donde se añade. Este aditivo es un copolímero que resulta de la polimerización de 1-(metacrilato)-4,4,6-trimetil-dioxaborinano y un metacrilato de alquilo lineal (C₁₂-C₁₈). Este aditivo pertenece a la familia de los compuestos de borato que pueden representarse por la fórmula general B(OR)₃, siendo R un grupo alquilo o arilo. Este aditivo no pertenece a la familia de los compuestos boronatos que pueden representarse por la fórmula general R-B(OR)₂, siendo R un grupo alquilo o arilo. Este aditivo no puede asociarse con otros compuestos a través de enlaces químicos intercambiables.

40 De manera inesperada, el solicitante ha observado que a baja temperatura, el copolímero de polidiol de la invención no está o solo está ligeramente reticulado por los compuestos que comprenden funciones de éster borónico. Cuando aumenta la temperatura, las funciones diol del copolímero reaccionan con las funciones éster borónico del compuesto que las comprende mediante una reacción de transesterificación. Los copolímeros estadísticos de polidiol y los compuestos que comprenden funciones de éster borónico se vinculan y pueden intercambiarse. Dependiendo de la funcionalidad de los polidíoles y los compuestos que comprenden funciones de éster borónico, así como de la composición de las mezclas, se puede formar un gel en el aceite base. Cuando la temperatura vuelve a disminuir, los enlaces de éster borónico entre los copolímeros estadísticos de polidiol y los compuestos que los comprenden se rompen; la composición pierde su carácter gelificado si es necesario.

45 El solicitante también se ha fijado como objetivo la formulación de nuevos aditivos de reología que sean más estables al cizallamiento con respecto a los compuestos de la técnica anterior.

50 Este objetivo se logra gracias a los nuevos aditivos reológicos que se pueden asociar y reticular de manera termorreversible. En contraste con los polímeros de la técnica anterior, se ha observado que el peso molar de los copolímeros de la invención no se modifica o se modifica poco cuando se aplica una alta tasa de cizallamiento. Los copolímeros de la invención presentan, por ende, la ventaja de ser más estables a los esfuerzos de cizallamiento.

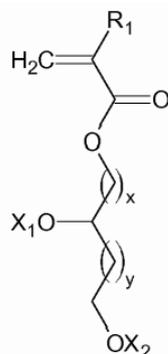
Compendio de la invención

Por lo tanto, la invención tiene por objeto una nueva composición que resulta de la mezcla de:

- al menos un aceite lubricante,
- al menos un copolímero estadístico A1 y al menos un compuesto A2 que comprende al menos dos funciones éster borónico; pudiendo el compuesto A2 asociarse y establecer enlaces químicos covalentes de tipo éster

borónico con el copolímero estadístico A1 de manera termorreversible,

- el copolímero estadístico A1 resultante de la copolimerización de:
- al menos un primer monómero M1 de fórmula general (I)

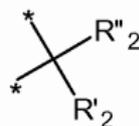


(I)

5 en donde:

- R₁ se selecciona del grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃;
- x es un número entero de 2 a 18;
- y es un número entero igual a 0 o 1;
- X₁ y X₂, idénticos o diferentes, se seleccionan del grupo formado por hidrógeno, tetrahidropiraniolo, metiloximetilo, terc-butilo, bencilo, trimetilsililo y t-butil dimetilsililo;
- o bien
- X₁ y X₂ forman con los átomos de oxígeno un puente de la siguiente fórmula

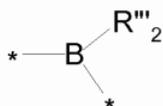
10



en donde:

- los asteriscos (*) simbolizan los enlaces a los átomos de oxígeno,
- R'₂ y R''₂, idénticos o diferentes, se seleccionan del grupo formado por hidrógeno y un alquilo C₁-C₁₁, preferiblemente metilo;
- o bien
- X₁ y X₂ forman, con los átomos de oxígeno, un éster borónico de la siguiente fórmula

15

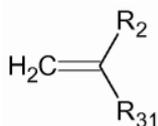


20

en donde:

- los asteriscos (*) simbolizan los enlaces a los átomos de oxígeno,
- R'''₂ se selecciona del grupo formado por un arilo C₆-C₁₈, un aralquilo C₇-C₁₈ y un alquilo C₂-C₁₈, preferiblemente un arilo C₆-C₁₈,
- con al menos un segundo monómero M2 de fórmula general (II-A):

25



(II-A)

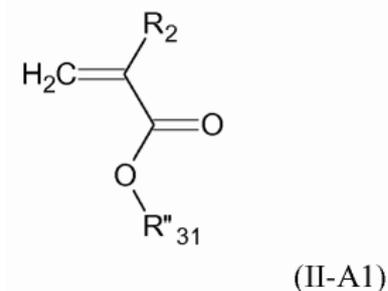
en donde:

- R₂ se selecciona del grupo que formado por H, -CH₃ y CH₂-CH₃,
- R₃₁ se selecciona del grupo formado por arilo C₆-C₁₈, arilo C₆-C₁₈ sustituido por un agrupamiento

R'_3 , $-C(O)-O-R'_3$, $-O-R'_3$, $-S-R'_3$ y $-C(O)-N(H)-R'_3$, siendo R'_3 un grupo alquilo C_1-C_{30} .

En una variante, el copolímero estadístico A1 es consecuencia de la copolimerización de al menos un monómero M1 con al menos dos monómeros M2 que tienen grupos R_{31} diferentes.

Preferiblemente, uno de los monómeros M2 del copolímero estadístico A1 tiene como fórmula general (II-A1):

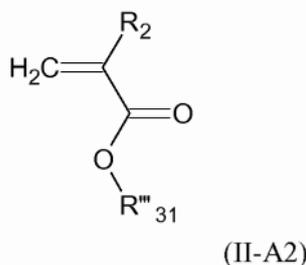


5

en donde:

- R_2 se selecciona del grupo formado por $-H$, $-CH_3$ y $-CH_2-CH_3$,
- R''_{31} es un grupo alquilo C_1-C_{14} ,

y el otro monómero M2 del copolímero estadístico A1 tiene como fórmula general (II-A2):

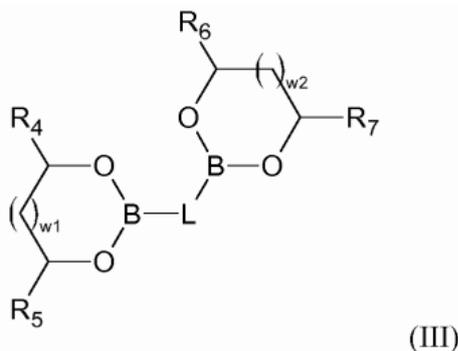


10

en donde:

- R_2 se selecciona del grupo formado por $-H$, $-CH_3$ y $-CH_2-CH_3$,
- R'''_{31} es un grupo alquilo $C_{15}-C_{30}$.

En una variante de la composición, el compuesto A2 es un compuesto de fórmula (III)



15

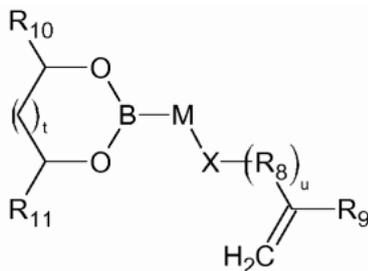
en donde:

- w_1 y w_2 , idénticos o diferentes son números enteros seleccionados entre 0 y 1,
- R_4 , R_5 , R_6 y R_7 , idénticos o diferentes, se seleccionan del grupo formado por hidrógeno y un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, preferiblemente entre 4 y 18 átomos de carbono, preferiblemente entre 6 y 14 átomos de carbono;
- L es un agrupamiento de enlace divalente y se selecciona del grupo formado por arilo C_6-C_{18} , aralquilo C_6-C_{18} y una cadena de hidrocarbonada C_2-C_{24} .

20

En otra variante de la composición, el compuesto A2 es un copolímero estadístico resultante de la copolimerización:

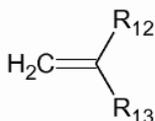
- de al menos un monómero M3 de fórmula (IV):



(IV)

en donde:

- t es un número entero igual a 0 o 1;
 - u es un número entero igual a 0 o 1;
 - M y R₈ son agrupamientos de enlace divalente, idénticos o diferentes, seleccionados del grupo formado por un arilo C₆-C₁₈, un aralquilo C₇-C₂₄ y un alquilo C₂-C₂₄, preferiblemente un arilo C₆-C₁₈;
 - X es una función seleccionada del grupo formado por -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-, -S-, -N(H)-, -N(R'₄)- y -O-, siendo R'₄ una cadena hidrocarbonada que comprende de 1 a 15 átomos de carbono;
 - R₉ se selecciona del grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃;
 - R₁₀ y R₁₁, idénticos o diferentes, seleccionados del grupo formado por hidrógeno y un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, preferiblemente entre 4 y 18 átomos de carbono, preferiblemente entre 6 y 14 átomos de carbono,
- con al menos un segundo monómero M4 de fórmula general (V):



(V)

en donde:

- R₁₂ se selecciona del grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃;
- R₁₃ se selecciona del grupo formado por un arilo C₆-C₁₈, un arilo C₆-C₁₈ sustituido con un agrupamiento R'₁₃, -C(O)-O-R'₁₃, -O-R'₁₃, -S-R'₁₃ y -C(O)-N(H)-R'₁₃, siendo R'₁₃ un grupo alquilo C₁-C₂₅.

Preferiblemente, las composiciones descritas anteriormente comprenden una o más de las siguientes características, tomadas por separado o en combinación:

- la cadena formada por el encadenamiento de los grupos R₁₀; M, X y (R₈)_u, siendo u un número entero igual a 0 o 1, el monómero de fórmula general (IV) presenta un número total de átomos de carbono comprendido entre 8 y 38, preferiblemente entre 10 y 26 átomos de carbono;
- las cadenas laterales del copolímero A2 tienen una longitud promedio superior a 8 átomos de carbono, preferiblemente de 11 a 16 átomos de carbono;
- el copolímero estadístico A2 tiene un porcentaje molar de monómero de fórmula (IV) en dicho copolímero que va de 0,25 a 20 %, preferiblemente de 1 a 10 %;
- el copolímero estadístico A2 tiene un grado de polimerización promedio que va de 50 a 1500, preferiblemente de 80 a 800;
- las cadenas laterales del copolímero estadístico A1 tienen una longitud promedio que va de 8 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 9 a 15 átomos de carbono;
- el copolímero estadístico A1 tiene un porcentaje molar de monómero M1 de fórmula (I) en dicho copolímero que va de 1 a 30 %, preferiblemente de 5 a 25, lo más preferiblemente de 9 a 21 %;
- el copolímero estadístico A1 tiene un grado de polimerización promedio que va de 100 a 2000, preferiblemente de 150 a 1000;
- el aceite lubricante se selecciona de los aceites del grupo I, grupo II, grupo III, grupo IV, grupo V de la clasificación API y una de sus mezclas;
- la composición comprende además un aditivo funcional seleccionado del grupo formado por detergentes,

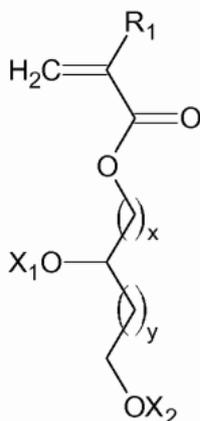
aditivos antidesgaste, aditivos de presiones extremas, antioxidantes adicionales, polímeros que mejoran el índice de viscosidad, mejoradores del punto de fluidez, antiespumantes, aditivos anticorrosivos, espesantes, dispersantes, modificadores de la fricción y sus mezclas;

- 5
- la relación másica en la composición entre el copolímero estadístico A1 y el compuesto A2 (relación A1/A2) varía de 0,001 a 100, preferiblemente de 0,05 a 20, incluso más preferiblemente de 0,1 a 10, de manera incluso más preferiblemente de 0,2 a 5;
 - la suma de las masas del copolímero estadístico A1 y del compuesto A2 en la composición varía de 0,5 a 20 % con respecto a la masa total de la composición lubricante y la masa de aceite lubricante varía de 80 % a 99,5 % con respecto a la masa total de la composición lubricante.

10 La invención también tiene por objeto el uso de una composición como se describe anteriormente para lubricar una pieza mecánica.

La invención también tiene por objeto una composición madre que resulta de la mezcla de:

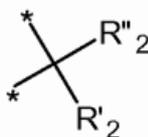
- 15
- al menos un copolímero estadístico A1;
 - al menos un compuesto A2 que comprende al menos dos funciones de éster borónico, pudiendo el compuesto A2 asociarse y establecer enlaces químicos covalentes de tipo éster borónico con el polímero estadístico A1 de manera termorreversible; y
 - al menos un aditivo funcional seleccionado del grupo formado por detergentes, aditivos antidesgaste, aditivos de presiones extremas, antioxidantes, polímeros que mejoran el índice de viscosidad, mejoradores del punto de fluidez, antiespumantes, espesantes, dispersantes, modificadores de la fricción y sus mezclas;
- 20
- el copolímero estadístico A1 resultante de la copolimerización
 - de al menos un primer monómero M1 de fórmula general (I):



(I)

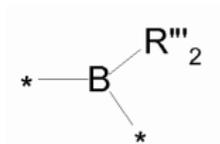
en donde:

- 25
- R₁ se selecciona del grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃;
 - x es un número entero de 2 a 18;
 - y es un número entero igual a 0 o 1;
 - X₁ y X₂, idénticos o diferentes, se seleccionan del grupo formado por hidrógeno, tetrahidropiraniolo, metiloximetilo, terc-butilo, bencilo, trimetilsililo y t-butil dimetilsililo;
- 30
- o bien
 - X₁ y X₂ forman con los átomos de oxígeno un puente de la siguiente fórmula



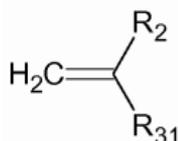
en donde:

- 35
- los asteriscos (*) simbolizan los enlaces a los átomos de oxígeno,
 - R'₂ y R''₂, idénticos o diferentes, se seleccionan del grupo formado por hidrógeno y un alquilo C₁-C₁₁, preferiblemente metilo;
- o bien
- X₁ y X₂ forman, con los átomos de oxígeno, un éster borónico de la siguiente fórmula



en donde:

- 5
- los asteriscos (*) simbolizan los enlaces a los átomos de oxígeno,
 - R'''_2 se selecciona del grupo formado por un arilo C_6-C_{18} , un aralquilo C_7-C_{18} y un alquilo C_2-C_{18} , preferiblemente un arilo C_6-C_{18} ,
 - con al menos un segundo monómero M2 de fórmula general (II-A):



(II-A)

en donde:

- 10
- R_2 se selecciona del grupo que formado por H, $-CH_3$ y CH_2-CH_3 ,
 - R_{31} se selecciona del grupo formado por arilo C_6-C_{18} , arilo C_6-C_{18} sustituido por un agrupamiento R'_3 , $-C(O)-O-R'_3$, $-O-R'_3$, $-S-R'_3$ y $-C(O)-N(H)-R'_3$, siendo R'_3 un grupo alquilo C_1-C_{30} .

Breve descripción de las figuras

15 La figura 1 representa esquemáticamente un copolímero estadístico (P1), un copolímero de gradientes (P2) y un copolímero en bloques (P3), cada anillo representa una unidad monomérica. La diferencia en la estructura química entre los monómeros está simbolizada por un color diferente (gris claro/negro).

La figura 2 representa esquemáticamente un copolímero en peine.

La figura 3 representa esquemáticamente una prueba de solubilidad de la composición según la invención en tetrahidrofurano (THF).

20 La figura 4 representa esquemáticamente el comportamiento de la composición de la invención en función de la temperatura. Un copolímero estadístico (2) que posee funciones diol (función A) puede asociarse de manera termorreversible con un copolímero estadístico (1) que posee funciones éster borónico (función B) a través de una reacción de transesterificación. El agrupamiento orgánico de funciones éster borónico (función B) que se intercambia durante la reacción de transesterificación es un diol simbolizado por una media luna negra. Se forma un enlace químico (3) de tipo éster borónico con la liberación de un compuesto diol.

25 La figura 5 representa la variación, para diferentes temperaturas comprendidas entre $10\text{ }^\circ\text{C}$ y $110\text{ }^\circ\text{C}$, de la viscosidad (Pa.s, el eje de ordenadas) en función de la velocidad de cizallamiento (s^{-1} , el eje de abscisas) de una solución al 10 % másica de un copolímero estadístico de polidiol A1-1 y 0,77 % másica de un compuesto diéster borónico A2-1 en el aceite base del grupo III.

30 La figura 6A representa la evolución de la viscosidad relativa (sin unidad, el eje de ordenadas) en función de la temperatura ($^\circ\text{C}$, el eje de abscisas) de composiciones A, B-1, C-1 y D-1.

La figura 6B representa la evolución de la viscosidad relativa (sin unidad, el eje de ordenadas) en función de la temperatura ($^\circ\text{C}$, el eje de abscisas) de las composiciones A, B-2, C-2 y D-2.

La figura 6C representa la evolución de la viscosidad relativa (sin unidad, el eje de ordenadas) en función de la temperatura ($^\circ\text{C}$, el eje de abscisas) de las composiciones A, B-3 y C-3.

35 La figura 6D representa la evolución de la viscosidad relativa (sin unidad, el eje de ordenadas) en función de la temperatura ($^\circ\text{C}$, el eje de abscisas) de las composiciones A, B-4, C-4 y D-4.

La figura 7 representa la variación, para diferentes temperaturas comprendidas entre $10\text{ }^\circ\text{C}$ y $110\text{ }^\circ\text{C}$, de la viscosidad (Pa.s, el eje de ordenadas) en función de la velocidad de cizallamiento (s^{-1} , el eje de abscisas) de la composición E.

40 La figura 8 representa la evolución de la viscosidad relativa (sin unidad, el eje de ordenadas) en función de la

temperatura (°C, el eje de abscisas) de las composiciones A, B, C, D y E.

La figura 9 ilustra esquemáticamente las reacciones de intercambio de enlaces de éster borónico entre dos polímeros estadísticos de polidíoles (A1-1 y A1-2) y dos polímeros estadísticos de éster borónico (A2-1 y A2-2) en presencia de diol.

5 Descripción de realizaciones de la invención

Un primer objeto de la invención es una composición que resulta de la mezcla de:

- al menos un aceite lubricante,
- al menos un copolímero estadístico A1, y
- al menos un compuesto A2 que comprende al menos dos funciones de éster borónico; resultando el copolímero estadístico A1 de la copolimerización de al menos un primer monómero M1 que lleva funciones diol y al menos un segundo monómero M2 de estructura química diferente de la del monómero M1.

o **Aceite de base lubricante**

Por "aceite" se entiende un cuerpo graso líquido a temperatura ambiente (25 °C) y presión atmosférica (760 mm de Hg 105 Pa).

15 Por "aceite lubricante" se entiende un aceite que reduce la fricción entre dos piezas en movimiento con el fin de facilitar el funcionamiento de estas piezas. Los aceites lubricantes pueden ser de origen natural, mineral o sintético.

Los aceites lubricantes de origen natural pueden ser aceites de origen vegetal o animal, preferiblemente aceites de origen vegetal, tales como aceite de colza, aceite de girasol, aceite de palma, aceite de copra.

20 Los aceites lubricantes de origen mineral son de origen petrolero y se extraen de cortes petrolíferos de la destilación atmosférica y al vacío del petróleo crudo. La destilación puede ser seguida por operaciones de refinado tales como extracción con disolvente, desasfaltado, desparafinado con disolvente, hidrotreatmento, hidrocrqueo, hidroisomerización, hidrocabado, etc. A modo de ilustración, se pueden mencionar los aceites base minerales parafínicos, tales como el aceite *Bright Stock Solvent* (BSS, por sus siglas en inglés), los aceites base minerales nafténicos, los aceites minerales aromáticos, las bases minerales hidrorrefinadas cuyo índice de viscosidad es de aproximadamente 100, las bases minerales hidrocrqueadas cuyo índice de viscosidad está comprendido entre 120 y 130, las bases minerales hidroisomerizadas cuyo índice de viscosidad está comprendido entre 140 y 150.

25 Los aceites lubricantes de origen sintético (o base sintética) provienen, como su nombre lo indica, de la síntesis química, como la adición de un producto sobre sí mismo o la polimerización, o la adición de un producto sobre otro como la esterificación, alquilación, fluoración, etc., de componentes procedentes de la petroquímica, la carboquímica y la química mineral, tal como: olefinas, compuestos aromáticos, alcoholes, ácidos, compuestos halogenados, fosforados, siliconas, etc. A modo de ilustración, se pueden mencionar:

- aceites sintéticos a base de hidrocarburos sintéticos tales como polialfaolefinas (PAO), poliolefinas internas (IOP), polibutenos y poliisobutenos (PIB), dialquilbenenos, polifenilos alquilados;
- aceites sintéticos a base de ésteres tales como ésteres diácidos, ésteres de neopoliol;
- 35 - aceites sintéticos a base de poliglicoles tales como monoalquilenglicoles, polialquilenglicoles y monoéteres de polialquilenglicoles;
- aceites sintéticos a base de éster-fosfatos;
- aceites sintéticos a base de derivados de silicona tales como aceites de silicona o polisiloxanos.

40 Los aceites lubricantes que se pueden usar en la composición de la invención se pueden seleccionar de cualquiera de los aceites de los grupos I a V especificados en las directivas de API (Guías de Intercambiabilidad de Aceites Base del American Petroleum Institute)) (o sus equivalentes según la clasificación ATIEL (Asociación Técnica de la Industria Europea de Lubricantes) como se resume a continuación:

	Contenido de compuestos saturados*	Contenido de azufre**	Índice de viscosidad (VI)**
Grupo I aceites minerales	<90 %	>0,03 %	80≤VI<120
Grupo II aceites hidrocrqueados	≥90 %	≤0,03 %	80≤VI<120
Grupo III aceites hidrocrqueados o hidroisomerizados	≥90 %	≤0,03 %	≥120
Grupo IV	(PAO) polialfaolefinas		
Grupo V	Ésteres y otras bases no incluidas en las bases de los grupos I a IV		

* medido según la norma ASTM D2007

** medido según las normas ASTM D2622, ASTM D4294, ASTM D4927 y ASTM D3120

** medido según la norma ASTM D2270

Las composiciones de la invención pueden comprender uno o más aceites lubricantes. El aceite lubricante o la mezcla de aceites lubricantes representa al menos un 50 % en peso con respecto al peso total de la composición.

5 Preferiblemente, el aceite lubricante o la mezcla de aceites lubricantes representa al menos un 70 % en peso con respecto al peso total de la composición.

En una realización de la invención, el aceite lubricante se selecciona del grupo formado por los aceites del grupo I, grupo II, grupo III, grupo IV, grupo V de la clasificación API y uno de su mezcla. Preferiblemente, el aceite lubricante se selecciona del grupo formado por los aceites del grupo III, grupo IV, grupo V de la clasificación API y su mezcla. Preferiblemente, el aceite lubricante es un aceite del grupo III de la clasificación API.

10 El aceite lubricante tiene una viscosidad cinemática a 100 °C medida según la norma ASTM D445 que varía de 2 a 150 cSt, preferiblemente de 5 a 15 cSt.

Los aceites lubricantes pueden variar del grado SAE 15 al grado SAE 250, y lo más preferiblemente del grado SAE 20W al grado SAE 50 (SAE significa Sociedad de Ingenieros Automotrices).

o **Copolímeros estadísticos de polidiol (copolímero estadístico A1)**

15 La composición de la invención comprende al menos un copolímero estadístico de polidiol que resulta de la copolimerización de al menos un primer monómero M1 que lleva funciones diol y al menos un segundo monómero M2, de estructura química diferente de la del monómero M1.

20 Por "copolímero", se entiende un oligómero o una macromolécula lineal o ramificada que tiene una secuencia constituida por varias unidades repetidas (o unidad monomérica) de las cuales al menos dos unidades tienen una estructura química diferente.

Por "unidad monomérica" o "monómero", se entiende una molécula capaz de convertirse en un oligómero o una macromolécula por combinación en sí o con otras moléculas del mismo tipo. Un monómero designa la unidad constituyente más pequeña cuya repetición conduce a un oligómero o a una macromolécula.

25 Por "copolímero estadístico", se entiende un oligómero o una macromolécula en donde la distribución secuencial de las unidades monoméricas obedece a leyes estadísticas conocidas. Por ejemplo, se dice que un copolímero es estadístico cuando está constituido por unidades monoméricas cuya distribución es una distribución markoviana. Un polímero estadístico esquemático (P1) se ilustra en la figura 1. La distribución en la cadena polimérica de las unidades monoméricas depende de la reactividad de las funciones polimerizables de los monómeros y de la concentración relativa de los monómeros. Los copolímeros estadísticos de polidíoles de la invención se distinguen de los copolímeros en bloque y de los polímeros de gradiente. Por "bloque" se indica una parte de un copolímero que comprende varias unidades monoméricas idénticas o diferentes y que poseen al menos una particularidad de constitución o configuración que permite distinguirla de sus partes adyacentes. Un copolímero en bloque esquemático (P3) se ilustra en la figura 1. Un copolímero de gradiente indica un copolímero de al menos dos unidades monoméricas de estructuras diferentes cuya composición de monómero cambia gradualmente a lo largo de la cadena del polímero, pasando así progresivamente de un extremo de la cadena de polímero rica en una unidad monomérica, al otro extremo rico en el otro comonómero. Un polímero de gradiente esquemático (P2) se ilustra en la figura 1.

Por "copolimerización", se entiende un procedimiento que permite convertir una mezcla de al menos dos unidades monoméricas de estructuras químicas diferentes en un oligómero o en un copolímero.

40 En el resto de la presente solicitud, "B" representa un átomo de boro.

Por "alquilo C_i-C_j", se entiende una cadena hidrocarbonada saturada, lineal o ramificada, que comprende de i a j átomos de carbono. Por ejemplo, para "alquilo C₁-C₁₀", se entiende una cadena hidrocarbonada saturada, lineal o ramificada, que comprende de 1 a 10 átomos de carbono.

45 Por "arilo C₆-C₁₈", se entiende un grupo funcional derivado de un compuesto hidrocarbonado aromático que comprende de 6 a 18 átomos de carbono. Este grupo funcional puede ser monocíclico o policíclico. A modo de ilustración, un arilo C₆-C₁₈ puede ser fenilo, naftaleno, antraceno, fenantreno y tetraceno.

Por "alqueno C₂-C₁₀", se entiende una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada que incluye al menos una insaturación, preferiblemente un doble enlace, y que comprende de 2 a 10 átomos de carbono.

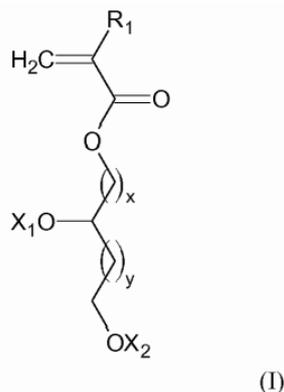
50 Por "aralquilo C₇-C₁₈", se entiende un compuesto hidrocarbonado aromático preferiblemente monocíclico, sustituido con al menos una cadena de alquilo lineal o ramificada y cuyo número total de átomos de carbono del anillo aromático y sus sustituyentes varía de 7 a 18 átomos de carbono. A modo de ilustración, se puede seleccionar un aralquilo C₇-C₁₈ del grupo formado por bencilo, tolilo y xililo.

Por grupo "arilo C₆-C₁₈ sustituido con un agrupamiento R'³", se entiende un compuesto hidrocarbonado aromático, preferiblemente monocíclico, que comprende de 6 a 18 átomos de carbono, en donde al menos un átomo de carbono del anillo aromático está sustituido con un grupo R'³.

5 Por "Hal" o "halógeno" se entiende un átomo de halógeno seleccionado del grupo formado por cloro, bromo, flúor y yodo.

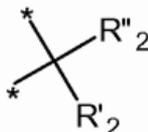
• Monómero M1

El primer monómero M1 del copolímero estadístico de polidiol (A1) de la invención tiene como fórmula general (I):



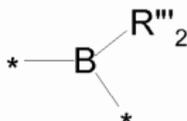
en donde:

- 10
- R₁ se selecciona del grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃; preferiblemente -H y -CH₃;
 - x es un número entero de 2 a 18; preferiblemente de 3 a 8, lo más preferiblemente x es igual a 4;
 - y es un número entero igual a 0 o 1; preferentemente y es igual a 0;
 - X₁ y X₂, idénticos o diferentes, se seleccionan del grupo formado por hidrógeno, tetrahidropiraniolo, metiloximetilo, terc-butilo, bencilo, trimetilsililo y t-butil dimetilsililo;
- 15 o bien
- X₁ y X₂ forman con los átomos de oxígeno un puente de la siguiente fórmula



en donde:

- 20
- los asteriscos (*) simbolizan los enlaces a los átomos de oxígeno,
 - R'₂ y R''₂, idénticos o diferentes, se seleccionan del grupo formado por hidrógeno y un alquilo C₁-C₁₁;
- o bien
- X₁ y X₂ forman, con los átomos de oxígeno, un éster borónico de la siguiente fórmula



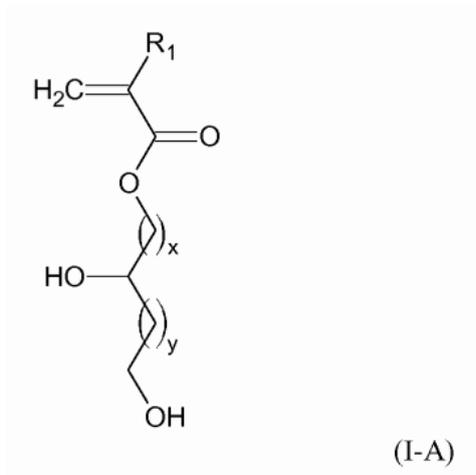
25 en donde:

- los asteriscos (*) simbolizan los enlaces a los átomos de oxígeno,
- R'''₂ se selecciona del grupo formado por un arilo C₆-C₁₈, un aralquilo C₇-C₁₈ y un alquilo C₂-C₁₈, preferiblemente un arilo C₆-C₁₈, lo más preferiblemente fenilo.

30 Preferiblemente, cuando R'₂ y R''₂ es un grupo alquilo C₁-C₁₁; la cadena hidrocarbonada es una cadena lineal. Preferiblemente, el grupo alquilo C₁-C₁₁ se selecciona del grupo formado por metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo y n-undecilo. Más preferiblemente, el grupo alquilo C₁-C₁₁ es metilo.

Preferiblemente, cuando R''_2 es un grupo alquilo C_2-C_{18} ; la cadena hidrocarbonada es una cadena lineal.

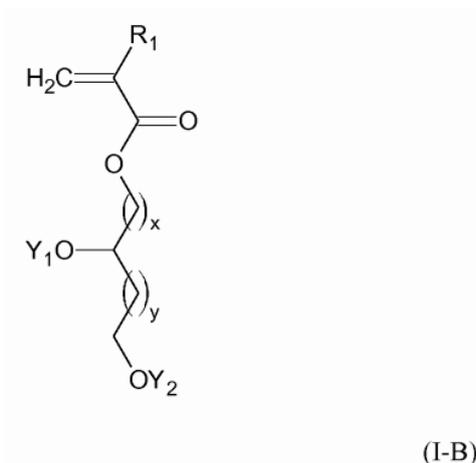
Entre los monómeros de fórmula (I), los monómeros que responden a la fórmula (I-A) se encuentran entre los preferidos:



5 en donde:

- R_1 se selecciona del grupo formado por -H, $-CH_3$ y $-CH_2-CH_3$; preferiblemente -H y $-CH_3$;
- x es un número entero de 2 a 18; preferiblemente de 3 a 8, lo más preferiblemente x es igual a 4;
- y es un número entero igual a 0 o 1; preferentemente y es igual a 0.

10 Entre los monómeros de fórmula (I), los monómeros que responden a la fórmula (I-B) se encuentran entre los preferidos:



en donde:

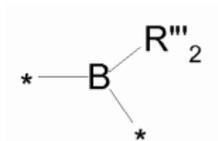
- R_1 se selecciona del grupo formado por -H, $-CH_3$ y $-CH_2-CH_3$; preferiblemente -H y $-CH_3$;
 - x es un número entero de 2 a 18; preferiblemente de 3 a 8, lo más preferiblemente x es igual a 4;
 - y es un número entero igual a 0 o 1; preferentemente y es igual a 0;
 - Y_1 y Y_2 , idénticos o diferentes, se seleccionan del grupo formado por tetrahidropiraniilo, metiloximetilo, terc-butilo, bencilo, trimetilsililo y t-butil dimetilsililo;
- o bien
- Y_1 y Y_2 forman con los átomos de oxígeno un puente de la siguiente fórmula:



20 en donde:

- los asteriscos (*) simbolizan los enlaces a los átomos de oxígeno,
- R'_2 y R''_2 , idénticos o diferentes, se seleccionan del grupo formado por hidrógeno y un alquilo C_1 - C_{11} ;
- o bien
- Y_1 y Y_2 forman, con los átomos de oxígeno, un éster borónico de la siguiente fórmula:

5



en donde:

10

- los asteriscos (*) simbolizan los enlaces a los átomos de oxígeno,
- R'''_2 se selecciona del grupo formado por un arilo C_6 - C_{18} , un aralquilo C_7 - C_{18} y un alquilo C_2 - C_{18} , preferiblemente un arilo C_6 - C_{18} , lo más preferiblemente fenilo.

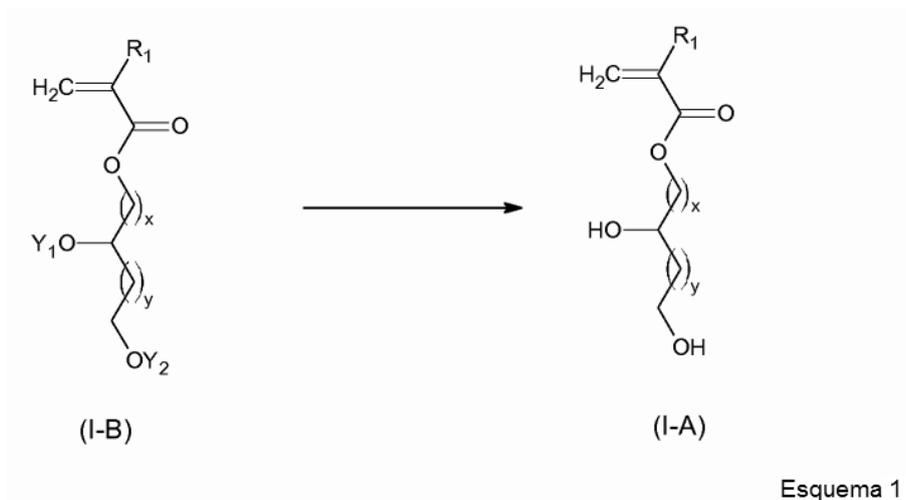
Preferiblemente, cuando R'_2 y R''_2 es un grupo alquilo C_1 - C_{11} ; la cadena hidrocarbonada es una cadena lineal. Preferiblemente, el grupo alquilo C_1 - C_{11} se selecciona del grupo formado por metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo y n-undecilo. Más preferiblemente, el grupo alquilo C_1 - C_{11} es metilo.

15

Preferiblemente, cuando R'''_2 es un grupo alquilo C_2 - C_{18} ; la cadena hidrocarbonada es una cadena lineal.

• Obtención de monómero M1

El monómero M1 de fórmula general (I-A) se obtiene por desprotección de las funciones alcoholes del monómero de fórmula general (I-B) según el siguiente esquema de reacción 1:

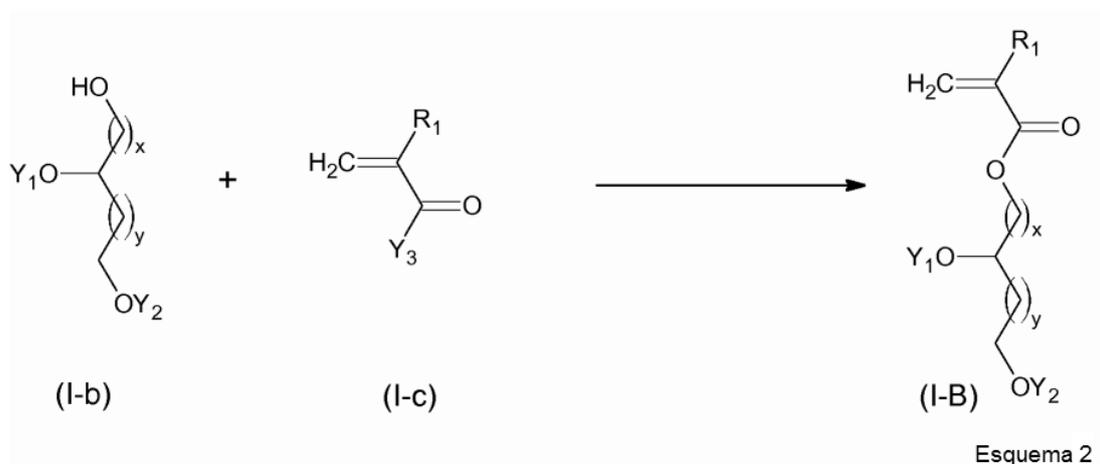


Esquema 1

20 siendo R_1 , Y_1 , Y_2 , x e y como se define en la fórmula general (IB) descrita anteriormente.

La reacción de desprotección de las funciones diol del monómero de fórmula general (I-B) es bien conocida por los expertos en la técnica. Saben cómo adaptar las condiciones de reacción de desprotección en función de la naturaleza de los grupos protectores Y_1 e Y_2 .

25 El monómero M1 de fórmula general (I-B) se puede obtener haciendo reaccionar un compuesto de fórmula general (I-c) con un compuesto alcohol de fórmula general (I-b) según el siguiente esquema de reacción 2:



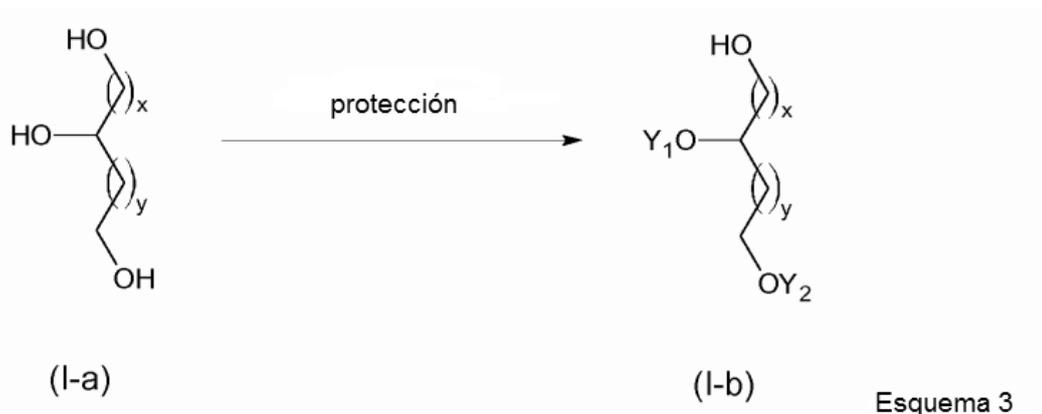
en donde

- Y₃ se selecciona del grupo formado por un átomo de halógeno, preferiblemente cloro, -OH y O-C(O)-R'₁, siendo R'₁ seleccionado del grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃, preferiblemente -H y -CH₃;
- R₁, Y₁, Y₂, X e y tienen el mismo significado que el dado en la fórmula general (I-B).

Estas reacciones de acoplamiento son bien conocidas por los expertos en la técnica.

El compuesto de fórmula general (I-c) está disponible comercialmente en proveedores: Sigma-Aldrich® y Alfa Aesar®.

- 10 El compuesto alcohol de fórmula general (I-b) se obtiene a partir del poliol correspondiente de fórmula (I-a) por protección de las funciones diol según el siguiente esquema de reacción 3:



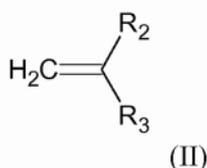
siendo x, y, Y₁ e Y₂ como se define en la fórmula general (I-B).

- 15 La reacción de protección de las funciones diol del compuesto de fórmula general (I-a) es bien conocida por los expertos en la técnica. Saben cómo adaptar las condiciones de reacción de protección en función de la naturaleza de los grupos protectores Y₁ e Y₂ utilizados.

El poliol de fórmula general (I-a) está disponible comercialmente en los proveedores: Sigma-Aldrich® y Alfa Aesar®.

- Monómero M2

El segundo monómero del copolímero estadístico de la invención tiene como fórmula general (II):

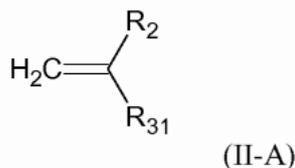


en donde:

- 5
- R₂ se selecciona del grupo que formado por H, -CH₃ y CH₂-CH₃, preferiblemente -H o -CH₃;
 - R₃ se selecciona del grupo formado por un átomo de hidrógeno, un agrupamiento alquilo C₁-C₁₀, un agrupamiento alquenilo C₂-C₁₀, un agrupamiento arilo C₆-C₁₈, un arilo C₆-C₁₈ sustituido con un agrupamiento R'₃, -C(O)-O-R'₃, -O-R'₃, -S-R'₃ y -C(O)-N(H)-R'₃, siendo R'₃ un grupo alquilo C₁-C₃₀.

Preferiblemente, R'₃ es un grupo alquilo C₁-C₃₀ cuya cadena hidrocarbonada es lineal.

Entre los monómeros de fórmula (II), los monómeros que responden a la fórmula (II-A) se encuentran entre los preferidos

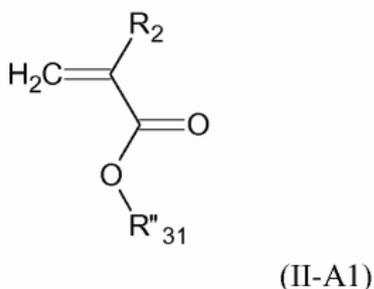


10 en donde:

- R₂ se selecciona del grupo que formado por H, -CH₃ y CH₂-CH₃, preferiblemente -H o -CH₃;
- R₃₁ se selecciona del grupo formado por un agrupamiento arilo C₆-C₁₈, un arilo C₆-C₁₈ sustituido con un agrupamiento R'₃, -C(O)-O-R'₃, -O-R'₃, -S-R'₃ y -C(O)-N(H)-R'₃, siendo R'₃ un grupo alquilo C₁-C₃₀.

Preferiblemente, R'₃ es un grupo alquilo C₁-C₃₀ cuya cadena hidrocarbonada es lineal.

15 Entre los monómeros de fórmula (II-A), los monómeros que responden a la fórmula (II-A1) se encuentran entre los preferidos:

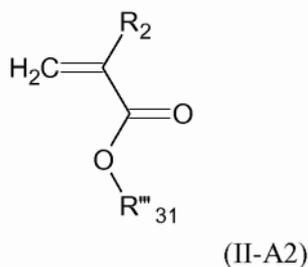


en donde:

- 20
- R₂ se selecciona del grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃, preferiblemente -H y -CH₃;
 - R''₃₁ es un grupo alquilo C₁-C₁₄.

Por "grupo alquilo C₁-C₁₄", se entiende una cadena hidrocarbonada saturada, lineal o ramificada que comprende de 1 a 14 átomos de carbono. Preferiblemente, la cadena hidrocarbonada es lineal. Preferiblemente, la cadena hidrocarbonada comprende de 4 a 12 átomos de carbono.

25 Entre los monómeros de fórmula (II-A), los monómeros que responden a la fórmula (II-A2) también se encuentran entre los preferidos:

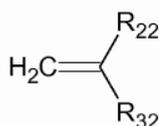


en donde:

- R₂ se selecciona del grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃, preferiblemente -H y -CH₃;
- R["]₃₁ es un grupo alquilo C₁₅-C₃₀.

5 Por "grupo alquilo C₁₅-C₃₀", se entiende una cadena hidrocarbonada saturada, lineal o ramificada que comprende de 15 a 30 átomos de carbono. Preferiblemente, la cadena hidrocarbonada es lineal. Preferiblemente, la cadena hidrocarbonada comprende de 16 a 24 átomos de carbono.

Entre los monómeros de fórmula (II); los monómeros que responden a la fórmula (II-B) se encuentran entre los preferidos:



(II-B)

en donde:

- 10
- R₂₂ se selecciona del grupo formado por H y CH₃;
 - R₃₂ se selecciona del grupo formado por un átomo de hidrógeno, un agrupamiento alquilo C₁-C₁₀ y un agrupamiento alqueno C₂-C₁₀.

- Obtención del monómero M2

15 Los monómeros de fórmula (II), (II-A), en concreto (II-A1) y (II-A2), (II-B) son bien conocidos por los expertos en la técnica. Son comercializados por Sigma-Aldrich® y TCI®.

- Copolímeros de polidiol preferidos

En una realización, un copolímero estadístico preferido resulta de la copolimerización de al menos:

- 20
- un primer monómero M1 de fórmula general (I) como se describió anteriormente;
 - un segundo monómero M2 de fórmula (II) como se describió anteriormente, en donde R₂ es -H y R₃ es un agrupamiento arilo C₆-C₁₈; preferiblemente R₃ es fenilo.

En otra realización, un copolímero estadístico preferido resulta de la copolimerización de al menos:

- 25
- un primer monómero M1 de fórmula general (I) como se describió anteriormente;
 - un segundo monómero M2 de fórmula (II-A1) como se describió anteriormente; y
 - un tercer monómero M2 de fórmula (II-A2) como se describió anteriormente.

Según esta otra realización, un copolímero estadístico preferido resulta de la copolimerización de al menos:

- 30
- un primer monómero M1 de fórmula general (I) como se describió anteriormente;
 - un segundo monómero M2 de fórmula (II-A1) donde R₂ es CH₃ y R["]₃₁ es un grupo alquilo C₄-C₁₂, preferiblemente un alquilo lineal C₄-C₁₂;
 - un tercer monómero M2 de fórmula (II-A2) donde R₂ es CH₃ y R["]₃₁ es un grupo alquilo C₁₆-C₂₄, preferiblemente un alquilo lineal C₁₆-C₂₄.

Según esta realización, un copolímero estadístico preferido resulta de la copolimerización de al menos:

- 35
- un primer monómero M1 de fórmula general (I) como se describió anteriormente;
 - un segundo monómero M2 seleccionado del grupo formado por metacrilato de n-octilo, metacrilato de n-decilo y metacrilato de n-dodecilo;
 - un tercer monómero M2 seleccionado del grupo formado por metacrilato de palmitilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de araquidilo y metacrilato de behenilo.

En otra realización, un copolímero estadístico preferido resulta de la copolimerización de al menos:

- 40
- un primer monómero M1 de fórmula general (I) como se definió anteriormente;
 - un segundo monómero M2 de fórmula (II-B) como se definió anteriormente, donde R₂₂ y R₃₂ son un átomo de hidrógeno;
 - un tercer monómero M2 de fórmula (II-B) como se definió anteriormente, donde R₂₂ es un átomo de hidrógeno, R₃₂ es un grupo alquilo C₁-C₁₀, preferiblemente R₃₂ un agrupamiento alquilo lineal C₁-C₁₀, preferiblemente R₃₂ se selecciona del grupo formado por CH₃, CH₂-CH₃, CH₂-CH₂-CH₃, CH₂-(CH₂)₂-CH₃ y CH₂-(CH₂)₃-CH₃.

Según esta realización, un copolímero estadístico preferido resulta de la copolimerización de al menos:

- un primer monómero M1 de fórmula general (I) como se definió anteriormente;
- un segundo monómero M2 de fórmula (II-B) que es etileno;
- un tercer monómero M2 de fórmula (II-B) que es propileno.

5 En otra realización, un copolímero estadístico preferido resulta de una etapa de copolimerización de al menos:

- un primer monómero M1 de fórmula general (I) como se definió anteriormente;
- un segundo monómero M2 de fórmula general (II-B) como se definió anteriormente, donde R₂₂ es un átomo de hidrógeno y R₃₂ se selecciona del grupo formado por un hidrógeno y un agrupamiento alquilo C₁-C₁₀;
- un tercer monómero M2 de fórmula general (II-A1) como se definió anteriormente.

10 En otra realización, un copolímero estadístico preferido resulta de una etapa de copolimerización de al menos:

- un primer monómero M1 de fórmula general (I) como se describió anteriormente;
- un segundo monómero M2 de fórmula (II) como se describió anteriormente, donde R₂ es H y R₃ es un agrupamiento arilo C₆-C₁₈; preferiblemente R₃ es fenilo; y
- un tercer monómero M2 de fórmula (II-B) como se describió anteriormente, donde R₂₂ se selecciona del grupo formado por H o CH₃, R₃₂ es un agrupamiento alqueno C₂-C₁₀, preferiblemente R₃₂ es -C(H)=CH₂; y una etapa de hidrogenación.

15

La hidrogenación se puede lograr mediante cualquier técnica bien conocida por los expertos en la técnica.

• Procedimiento de obtención de copolímeros de polidiol

20 El experto en la técnica es capaz de sintetizar los copolímeros estadísticos de polidiol A1 de la invención recurriendo a su conocimiento general.

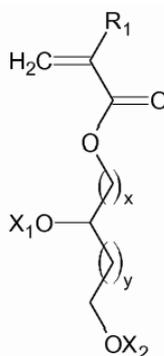
La copolimerización se puede iniciar en masa o en solución en un disolvente orgánico con compuestos que generan radicales libres. Por ejemplo, los copolímeros de la invención, en concreto los resultantes de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2), se obtienen por los procedimientos conocidos de copolimerización por radicales, en concreto controlada, como el método denominado polimerización radical controlada por transferencia de cadena reversible por adición-fragmentación (en inglés: Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT)) y el método denominado polimerización radical controlada por transferencia de átomos (en inglés: Atom Transfer Radical Polymerization (ARTP)). La polimerización por radicales convencional y la telomerización también se pueden emplear para preparar los copolímeros de la invención (Moad, G.; Solomon, D.H., The Chemistry of Radical Polymerization, 2ª ed.; Elsevier Ltd: 2006; pág. 639; Matyaszewski, K.; Davis, T. P. Handbook of Radical Polymerization; Wiley-Interscience: Hoboken, 2002; pág. 936).

25

Un procedimiento de preparación de un copolímero estadístico comprende al menos una etapa de polimerización (a) donde al menos se pone en contacto:

30

i) un primer monómero M1 de fórmula general (I):



35

(I)

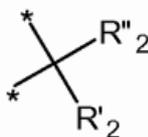
en donde:

- R₁ se selecciona del grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃;
- x es un número entero de 2 a 18;
- y es un número entero igual a 0 o 1;
- X₁ y X₂, idénticos o diferentes, se seleccionan del grupo formado por hidrógeno, tetrahidropiraniolo, metiloximetilo, terc-butilo, bencilo, trimetilsililo y t-butil dimetilsililo;

40

o bien

- X_1 y X_2 forman con los átomos de oxígeno un puente de la siguiente fórmula

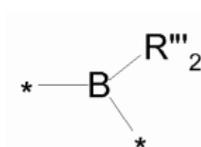


en donde:

- 5
- los asteriscos (*) simbolizan los enlaces a los átomos de oxígeno,
 - R'_2 y R''_2 , idénticos o diferentes, se seleccionan del grupo formado por hidrógeno y un alquilo C_{1-11} , preferiblemente metilo;

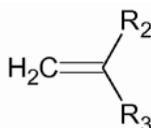
o bien

- X_1 y X_2 forman, con los átomos de oxígeno, un éster borónico de la siguiente fórmula



- 10
- en donde:
- los asteriscos (*) simbolizan los enlaces a los átomos de oxígeno,
 - R'''_2 se selecciona del grupo formado por un arilo C_6-C_{18} , un aralquilo C_7-C_{18} y un alquilo C_2-C_{18} , preferiblemente un arilo C_6-C_{18} .

- 15
- ii) al menos un segundo monómero M2 de fórmula general (II-A):



(II)

en donde:

- 20
- R_2 se selecciona del grupo que formado por H, $-CH_3$ y CH_2-CH_3 ,
 - R_3 se selecciona del grupo formado por arilo C_6-C_{18} , arilo C_6-C_{18} sustituido con un agrupamiento R'_3 , $-C(O)-O-R'_3$, $-O-R'_3$, $-S-R'_3$ y $-C(O)-N(H)-R'_3$, siendo R'_3 un grupo alquilo C_1-C_{30} .

iii) al menos una fuente de radicales libres.

En una realización, el procedimiento puede incluir además iv) al menos un agente de transferencia de cadena.

25

Por "una fuente de radicales libres" se entiende un compuesto químico o que permite generar una especie química que posee uno o más electrones no apareados en su capa externa. Los expertos en la técnica pueden utilizar cualquier fuente de radicales libres conocida como adecuada para los procedimientos de polimerización, en concreto la polimerización por radicales controlada. Entre las fuentes de radicales libres, se prefieren, a modo de ilustración, el peróxido de benzoilo, el peróxido de terc-butilo, los compuestos diazoicos tales como azo-bis-iso-butironitrilo, compuestos peroxigenados, tales como persulfatos o agua oxigenada, sistemas redox como oxidación de Fe^{2+} , mezclas de persulfato/sodio-metabisulfito, o ácido ascórbico/agua oxigenada o compuestos que se pueden escindir fotoquímicamente o por radiación ionizante, por ejemplo rayos ultravioleta o radiación beta o gamma.

30

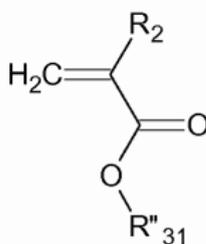
Por "agente de transferencia de cadena", se entiende un compuesto cuyo objetivo es asegurar un crecimiento homogéneo de cadenas macromoleculares mediante reacciones de transferencia reversible entre especies en crecimiento, es decir, cadenas de polímero terminadas por un radical carbono, y especies latentes, es decir, cadenas de polímero terminadas por un agente de transferencia. Este procedimiento de transferencia reversible permite controlar las masas moleculares de los copolímeros así preparados. Preferiblemente en el procedimiento de la invención, el agente de transferencia de cadena comprende un grupo tiocarbonilto $-S-C(=S)-$. A modo de ilustración del agente de transferencia de cadena, se pueden mencionar los ditioésteres, los tritiocarbonatos, los xantatos y los ditiocarbamatos. Un agente de transferencia preferido es el ditiobenzoato de cumilo o el 2-ciano-2-propil benzoditioato.

35

Por "agente de transferencia de cadena" también se entiende un compuesto cuyo objetivo es limitar el crecimiento de las cadenas macromoleculares que se forman mediante la adición de moléculas de monómero e iniciar nuevas cadenas, lo que permite limitar las masas moleculares finales, incluso de controlarlas. Este tipo de agente de transferencia se utiliza en la telomerización. Un agente de transferencia preferido es la cisteamina.

- 5 El procedimiento de preparación de un copolímero estadístico de polidiol comprende:
- al menos una etapa de polimerización (a) como se definió anteriormente, donde los monómeros M1 y M2 se seleccionan con X_1 y X_2 diferentes de hidrógeno, y además
 - al menos una etapa de desprotección (b) de las funciones diol del copolímero obtenido al final de la etapa (a), para obtener un copolímero donde X_1 y X_2 son idénticos y son un átomo de hidrógeno.
- 10 En una realización, la etapa de polimerización (a) comprende poner en contacto al menos un monómero M1 con al menos dos monómeros M2 que tienen grupos R_{31} diferentes.

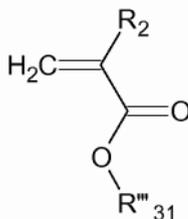
En esta realización, uno de los monómeros M2 tiene como fórmula general (II-A1)



(II-A1)

en donde:

- 15
- R_2 se selecciona del grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃, preferiblemente -H y -CH₃;
 - R''_{31} es un grupo alquilo C₁-C₁₄,
- y el otro monómero M2 tiene como fórmula general (II-A2)



(II-A2)

en donde:

- 20
- R_2 se selecciona del grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃, preferiblemente -H y -CH₃;
 - R'''_{31} es un grupo alquilo C₁₅-C₃₀.

Las preferencias y definiciones descritas para las fórmulas generales (I), (I-A), (I-B), (II-A), (II-A1) y (II-A2) también se aplican a los procedimientos descritos anteriormente.

- Propiedades de los copolímeros de polidíoles A1

- 25 Los copolímeros estadísticos de polidíoles A1 de la invención son copolímeros en peine.

Por "copolímeros en peine", se entiende un copolímero que dispone de una cadena principal (también denominada esqueleto) y cadenas laterales. Las cadenas laterales cuelgan a ambos lados de la cadena principal. La longitud de cada cadena lateral es inferior a la longitud de la cadena principal. La figura 2 representa esquemáticamente un polímero en peine.

- 30 Los copolímeros de la invención en concreto los que resultan de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2) presentan un esqueleto de funciones polimerizables, en concreto un esqueleto de funciones de metacrilato, y una mezcla de cadenas laterales

hidrocarbonadas sustituidas o no con funciones diol.

Como los monómeros de fórmula (I) y (II-A) presentan funciones polimerizables de reactividad idéntica o esencialmente idéntica, se obtiene un copolímero donde los monómeros que tienen funciones diol se distribuyen estadísticamente a lo largo del esqueleto del copolímero en relación con los monómeros cuyas las cadenas de alquilo no están sustituidas con funciones diol.

Los copolímeros estadísticos de polidíol de la invención, en concreto los resultantes de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2), presentan la ventaja de ser sensibles a estímulos externos, como temperatura, presión, velocidad de cizallamiento; esta sensibilidad se traduce en un cambio de propiedades. En respuesta a un estímulo, la conformación en el espacio de las cadenas de copolímero se modifica y las funciones diol se hacen más o menos accesibles a las reacciones de asociación, pudiendo generar una reticulación, así como a las reacciones de intercambio. Estos procedimientos de asociación e intercambio son reversibles. El copolímero de la invención A1 es un copolímero termosensible, es decir, es sensible a los cambios de temperatura.

Ventajosamente, las cadenas laterales del copolímero estadístico de polidíol, en concreto las que resultan de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2), tienen una longitud promedio que varía de 8 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 9 a 15 átomos de carbono. Por "longitud promedio de cadena lateral", se entiende la longitud promedio de cadenas laterales de cada monómero que constituye el copolímero. Los expertos en la técnica pueden obtener esta longitud promedio seleccionando de manera apropiada los tipos y la relación de monómeros que constituyen el copolímero estadístico de polidíol. La elección de esta longitud promedio de cadena permite obtener un polímero que es soluble en un medio hidrófobo, independientemente de la temperatura a la que se disuelva el copolímero. El copolímero es por lo tanto miscible en un medio hidrófobo. Por "medio hidrófobo" se entiende un medio que no tiene o tiene una afinidad muy baja por el agua, es decir, no es miscible en agua o en un medio acuoso.

Ventajosamente, el copolímero estadístico de polidíol de la invención, en concreto el resultante de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2), tiene un porcentaje molar de monómero M1 de fórmula (I) en dicho copolímero que varía de 1 a 30 %, preferiblemente de 5 a 25 %, más preferiblemente de 9 a 21 %.

En una realización preferida de la invención, el copolímero de la invención tiene un porcentaje molar de monómero M1 de fórmula (I) en dicho copolímero que varía de 1 a 30 %, preferiblemente de 5 a 25 %, lo más preferiblemente que varía de 9 a 21 %, un porcentaje molar de monómero M2 de fórmula (II-A1) en dicho copolímero que varía de 8 a 92 % y un porcentaje molar de monómero M2 de fórmula (II-A2) en dicho copolímero que varía de 0,1 a 62 %. El porcentaje molar de monómeros en el copolímero resulta directamente del ajuste de las cantidades de monómeros usados para la síntesis del copolímero.

En una realización preferida, el copolímero A1 tiene un porcentaje molar de monómero M1 de fórmula (I) en dicho copolímero que varía de 1 a 30 %, un porcentaje molar de monómero M2 de fórmula (II-A) en dicho copolímero que varía de 8 a 62 % y un porcentaje molar de monómero M2 de fórmula (II-B) en dicho copolímero que varía de 8 a 91 %. El porcentaje molar de monómeros en el copolímero resulta directamente del ajuste de las cantidades de monómeros usados para la síntesis del copolímero.

Ventajosamente, el copolímero estadístico de polidíol de la invención, en concreto el resultante de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2), tiene un grado de polimerización promedio en número que varía de 100 a 2000, preferiblemente de 150 a 1000. De manera conocida, el grado de polimerización se controla utilizando una técnica de polimerización por radicales controlada, una técnica de telomerización o ajustando la cantidad de fuente de radicales libres cuando los copolímeros de la invención se preparan mediante polimerización por radicales convencional.

Ventajosamente, el copolímero estadístico de polidíol de la invención, en concreto el resultante de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2), tiene un índice de polidispersidad (I_p) que varía de 1,05 a 3,75; preferiblemente de 1,10 a 3,45. El índice de polidispersidad se obtiene mediante la medición de la cromatografía de exclusión estérica utilizando una calibración de poliestireno.

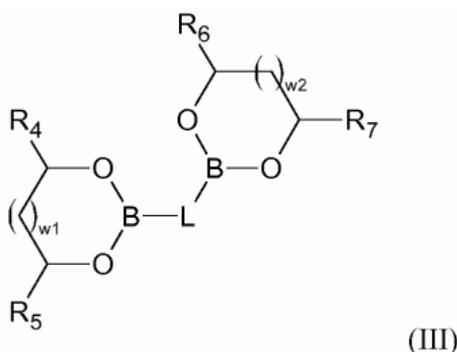
Ventajosamente, el copolímero estadístico de polidíol de la invención, en concreto el resultante de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2), tiene una masa molar promedio en número que varía de 10.000 a 400.000 g/mol, preferiblemente

25.000 a 150.000 g/mol, siendo obtenida la masa molar promedio en número por cromatografía de exclusión estérica utilizando una calibración de poliestireno.

El método de medición de cromatografía de exclusión estérica utilizando una calibración de poliestireno se describe en el trabajo (Fontanille, M. Gnanou, Y., Chimie et physico-chimie des polymères, 2ª ed.; Dunod: 2010; pág. 546).

5 ○ **Compuesto A2 de diéster borónico**

En una realización de la composición de la invención, el compuesto A2 que comprende dos funciones de éster borónico tiene como fórmula general (III):



en donde:

- 10 - w_1 y w_2 , idénticos o diferentes son números enteros seleccionados entre 0 y 1,
 - R_4 , R_5 , R_6 y R_7 , idénticos o diferentes, se seleccionan del grupo formado por hidrógeno y un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, preferiblemente entre 4 y 18 átomos de carbono, preferiblemente entre 6 y 14 átomos de carbono;
 - L es un agrupamiento de enlace divalente y se selecciona del grupo formado por arilo C_6-C_{18} , aralquilo C_7-C_{24}
 15 y una cadena de hidrocarbonada C_2-C_{24} , preferentemente un arilo C_6-C_{18} .

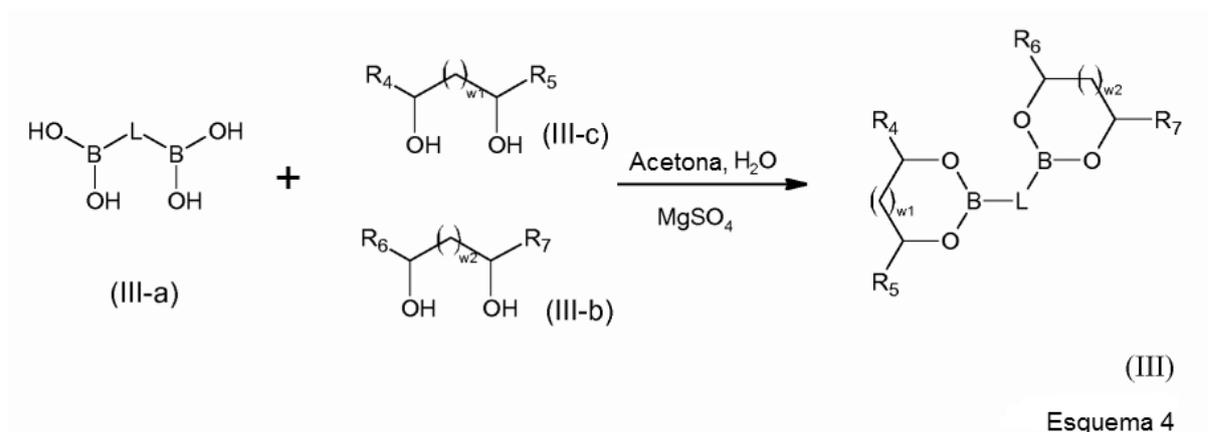
Por "grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 24 átomos de carbono" se entiende un grupo alquilo o alqueniilo, lineal o ramificado, que tiene de 1 a 24 átomos de carbono. Preferiblemente, el grupo hidrocarbonado comprende de 4 a 18 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 14 átomos de carbono. Preferiblemente, el grupo hidrocarbonado es un alquilo lineal.

- 20 Por "cadena hidrocarbonada C_2-C_{24} " se entiende un grupo alquilo o alqueniilo, lineal o ramificado, que comprende de 2 a 24 átomos de carbono. Preferiblemente, la cadena hidrocarbonada es un grupo alquilo lineal. Preferiblemente, la cadena hidrocarbonada comprende de 6 a 16 átomos de carbono.

En una realización de la invención, el compuesto A2 es un compuesto de la fórmula general (III) anterior donde:

- 25 - w_1 y w_2 , idénticos o diferentes son números enteros seleccionados entre 0 y 1,
 - R_4 y R_6 son idénticos y son átomos de hidrógeno;
 - R_5 y R_7 son idénticos y son un grupo hidrocarbonado, preferentemente un alquilo lineal que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, preferiblemente entre 4 y 18 átomos de carbono, preferiblemente entre 6 y 16 átomos de carbono;
 - L es un agrupamiento de enlace divalente y es un arilo C_6-C_{18} , preferentemente fenilo.

- 30 El compuesto A2 de diéster borónico de fórmula (III) como se describió anteriormente se obtiene mediante una reacción de condensación entre un ácido borónico de fórmula general (III-a) y funciones diol de compuestos de fórmula general (III-b) y (III-c) según el siguiente esquema de reacción 4:



siendo w_1 , w_2 L, R_4 , R_5 , R_6 y R_7 , como se definió anteriormente.

De hecho, por condensación de las funciones de ácido borónico del compuesto (III-a) con las funciones diol de los compuestos de fórmula (III-b) y de fórmula (III-c), se obtienen compuestos que tienen dos funciones de éster borónico (compuesto de fórmula (III)). Esta etapa se lleva a cabo según medios bien conocidos por los expertos en la técnica.

En el contexto de la presente invención, el compuesto de fórmula general (III-a) se disuelve, en presencia de agua, en un disolvente polar tal como acetona. La presencia de agua permite desplazar los equilibrios químicos entre las moléculas de ácido borónico de fórmula (III-a) y las moléculas de boroxina obtenidas a partir de los ácidos borónicos de fórmula (III-a). De hecho, es bien sabido que los ácidos borónicos pueden formar espontáneamente a temperatura ambiente moléculas de boroxina. Sin embargo, la presencia de moléculas de boroxina es indeseable en el contexto de la presente invención.

La reacción de condensación se lleva a cabo en presencia de un agente deshidratante tal como sulfato de magnesio. Este agente permite atrapar las moléculas de agua inicialmente introducidas, así como las liberadas por la condensación entre el compuesto de fórmula (III-a) y el compuesto de fórmula (III-b) y entre el compuesto de fórmula (III-a) y el compuesto de fórmula (III-c).

En una realización, el compuesto (III-b) y el compuesto (III-c) son idénticos.

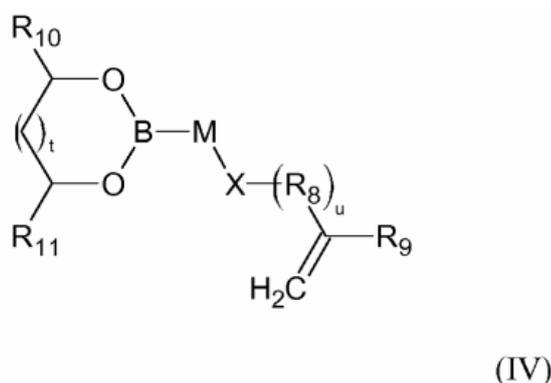
Los expertos en la técnica pueden adaptar las cantidades de reactivos de fórmula (III-b) y/o (III-c) y de fórmula (III-a) para obtener el producto de fórmula (III).

20 • Compuesto A2 de copolímero de éster borónico

En otra realización de la composición de la invención, el compuesto A2 que comprende al menos dos funciones de éster borónico es un copolímero estadístico de éster borónico resultante de la copolimerización de al menos un monómero M3 de fórmula (IV) como se describe a continuación con al menos un monómero M4 de fórmula (V) como se describe a continuación.

25 ✓ Monómero M3 de fórmula (IV)

El monómero M3 del compuesto A2 de copolímero estadístico de éster borónico tiene como fórmula general (IV) donde:



en donde:

- t es un número entero igual a 0 o 1;
- u es un número entero igual a 0 o 1;
- M y R₈ son agrupamientos de enlace divalente, idénticos o diferentes, seleccionados del grupo formado por un arilo C₆-C₁₈, un aralquilo C₇-C₂₄ y un alquilo C₂-C₂₄, preferiblemente un arilo C₆-C₁₈;
- X es una función seleccionada del grupo formado por -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-, -S-, -N(H)-, -N(R'₄)- y -O-, siendo R'₄ una cadena hidrocarbonada que comprende de 1 a 15 átomos de carbono;
- R₉ se selecciona del grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃; preferiblemente -H y -CH₃;
- R₁₀ y R₁₁, idénticos o diferentes, seleccionados del grupo formado por hidrógeno y una cadena hidrocarbonada que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, preferiblemente entre 4 y 18 átomos de carbono, preferiblemente entre 6 y 12 átomos de carbono.

Por "alquilo C₂-C₂₄" se entiende una cadena hidrocarbonada saturada, lineal o ramificada, que comprende de 2 a 24 átomos de carbono. Preferiblemente, la cadena hidrocarbonada es lineal. Preferiblemente, la cadena hidrocarbonada comprende de 6 a 16 átomos de carbono.

Por "cadena hidrocarbonada que comprende de 1 a 15 átomos de carbono" se entiende, un grupo alquilo o alqueno lineal o ramificado, que comprende de 1 a 15 átomos de carbono. Preferiblemente, la cadena hidrocarbonada es un grupo alquilo lineal. Preferiblemente, comprende de 1 a 8 átomos de carbono.

Por "cadena hidrocarbonada que comprende de 1 a 24 átomos de carbono" se entiende, un grupo alquilo o alqueno lineal o ramificado, que comprende de 1 a 24 átomos de carbono. Preferiblemente, la cadena hidrocarbonada es un grupo alquilo lineal. Preferiblemente, comprende de 4 a 18 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 12 átomos de carbono.

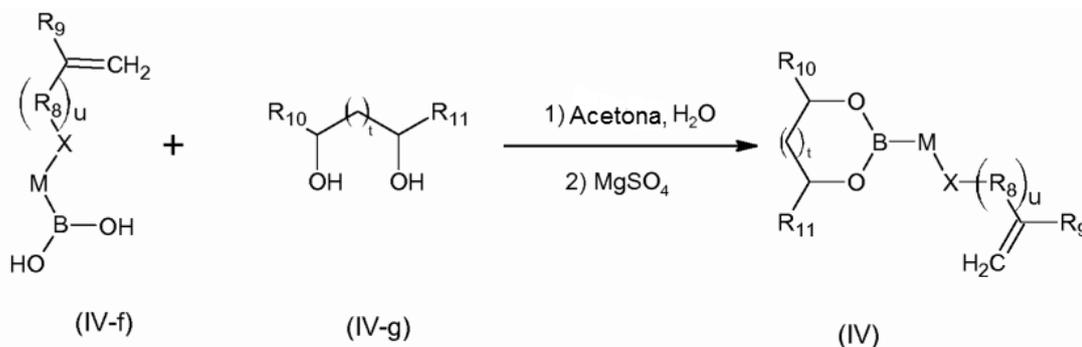
En una realización de la invención, el monómero M3 tiene como fórmula general (IV) donde:

- t es un número entero igual a 0 o 1;
- u es un número entero igual a 0 o 1;
- M y R₈ son agrupamientos de enlace divalente y son diferentes, M es un arilo C₆-C₁₈, preferiblemente fenilo, R₈ es un aralquilo C₇-C₂₄, preferiblemente bencilo;
- X es una función seleccionada del grupo formado por -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-N(H)-, y -O-, preferiblemente -C(O)-O- o -O-C(O)-;
- R₉ se selecciona del grupo formado por -H, -CH₃; preferiblemente -H;
- R₁₀ y R₁₁ son diferentes, uno de los grupos R₁₀ o R₁₁ es H y el otro grupo R₁₀ o R₁₁ es una cadena hidrocarbonada, preferiblemente un grupo alquilo lineal, que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, preferiblemente entre 4 y 18 átomos de carbono, preferiblemente entre 6 y 12 átomos de carbono.

✓ Síntesis del monómero M3 de fórmula (IV)

En todos los esquemas expuestos a continuación, a menos que se indique lo contrario, las variables R₁₀, R₁₁, M, u, t, X, R₈, R'₄ y R₉ tienen la misma definición que en la fórmula (IV) anterior.

Los monómeros M3 de fórmula (IV) se obtienen en concreto a partir de un procedimiento de preparación que comprende al menos una etapa de condensación de un ácido borónico de fórmula general (IV-f) con un compuesto de diol de fórmula general (IV-g) según el siguiente esquema de reacción 5:



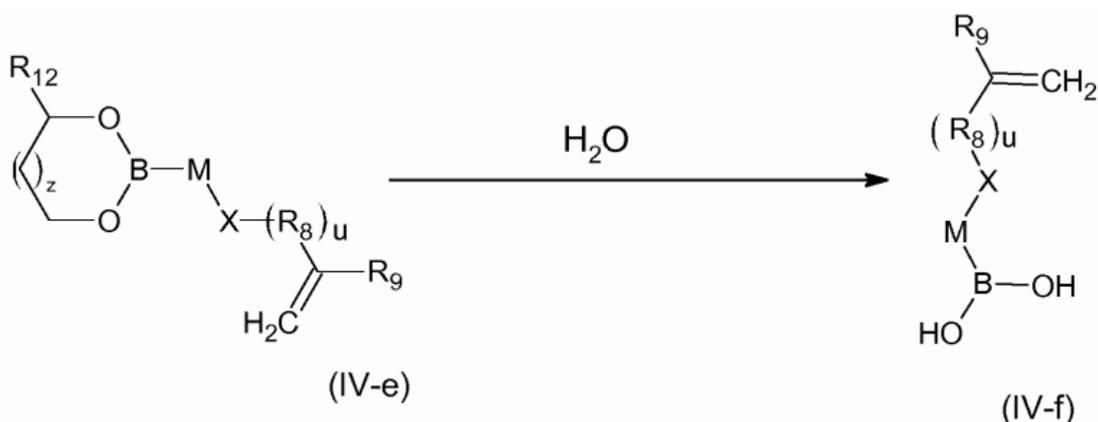
Esquema 5

De hecho, por condensación de las funciones de ácido borónico del compuesto de fórmula (IV-f) con las funciones diol de los compuestos de fórmula (IV-g), se obtiene un compuesto de éster borónico de fórmula (IV). Esta etapa se lleva a cabo según métodos bien conocidos por los expertos en la técnica.

En el contexto de la presente invención, el compuesto de fórmula general (IV-f) se disuelve, en presencia de agua, en un disolvente polar tal como acetona. La reacción de condensación se lleva a cabo en presencia de un agente de deshidratación, tal como sulfato de magnesio.

5 Los compuestos de fórmula (IV-g) están disponibles comercialmente en los siguientes proveedores: Sigma-Aldrich® y TCI®.

El compuesto de fórmula (IV-f) se obtiene directamente a partir del compuesto de fórmula (IV-e) por hidrólisis según el siguiente esquema de reacción 6:

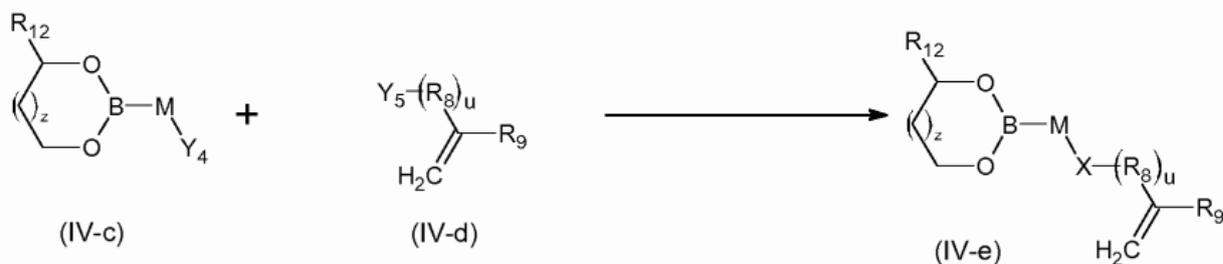


Esquema 6

siendo

- 10
- z un número entero igual a 0 o 1;
 - R₁₂ se selecciona del grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃;
 - u, X, M, R₈ y R₉ como se definieron anteriormente.

El compuesto de fórmula (IV-e) se obtiene mediante una reacción de condensación de un compuesto de fórmula (IV-c) con al menos un compuesto de fórmula (IV-d) según el siguiente esquema de reacción 7:



Esquema 7

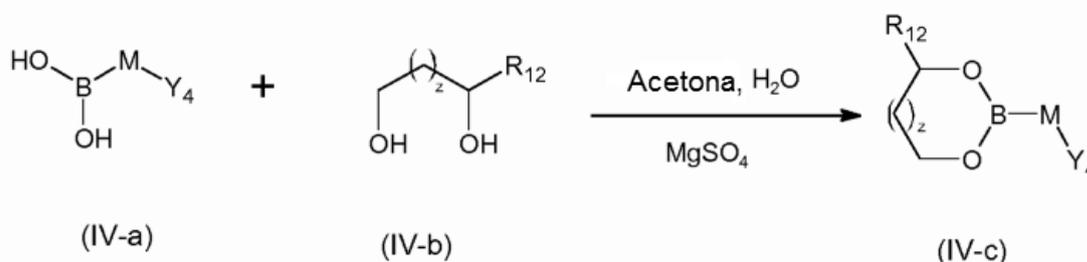
- 15
- siendo
- z, R₁₂, M, R'₄, R₉ y R₈ como se definieron anteriormente; y en este esquema cuando:
- 20
- X representa -O-C(O)-, entonces Y₄ representa un grupo funcional alcohol -OH o un átomo de halógeno, preferiblemente cloro o bromo e Y₅ es una función de ácido carboxílico -C(O)-OH;
 - X representa -C(O)-O-, entonces Y₄ representa una función de ácido carboxílico -C(O)-OH e Y₅ es una función de alcohol -OH o un átomo de halógeno, y preferiblemente cloro o bromo;
 - X representa -C(O)-N(H)-, entonces Y₄ representa una función de ácido carboxílico -C(O)-OH o una función -C(O)-Hal, e Y₅ es una función amina NH₂;
- 25
- X representa -N(H)-C(O)-, entonces Y₄ representa una función amina NH₂ e Y₅ es una función de ácido carboxílico -C(O)-OH o una función -C(O)-Hal;

- X representa -S-, entonces Y₄ es un átomo de halógeno e Y₅ es una función tiol -SH o bien Y₄ es una función tiol -SH e Y₅ es un átomo de halógeno;
- X representa -N(H)-, entonces Y₄ es un átomo de halógeno e Y₅ es una función amina -NH₂ o bien Y₄ es una función amina -NH₂ e Y₅ es un átomo de halógeno;
- X representa -N(R'₄)-, entonces Y₄ es un átomo de halógeno e Y₅ es una función amina -N(H)(R'₄) o bien Y₄ es una función amina -N(H)(R'₄) e Y₅ es un átomo de halógeno;
- X representa -O-, entonces Y₄ es un átomo de halógeno e Y₅ es una función de alcohol -OH o bien Y₄ es una función de alcohol -OH e Y₅ es un átomo de halógeno.

Estas reacciones de esterificación, eterificación, tioeterificación, alquilación o condensación entre una función amina y una función de ácido carboxílico son bien conocidas por los expertos en la técnica. Por ende, los expertos en la técnica pueden elegir en función de la naturaleza química de los grupos Y₁ e Y₂, las condiciones de reacción para obtener el compuesto de fórmula (IV-e).

Los compuestos de fórmula (IV-d) están disponibles comercialmente en los proveedores: Sigma-Aldrich® y TCI®.

El compuesto de fórmula (IV-c) se obtiene mediante una reacción de condensación entre un ácido borónico de fórmula (IV-a) con al menos un compuesto diol de fórmula (IV-b) según el siguiente esquema de reacción 8:



Esquema 8

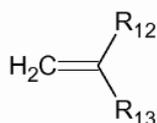
siendo M, Y₄, Z y R₁₂ como se definieron anteriormente.

Entre los compuestos de fórmula (IV-b), se prefiere aquel donde R₁₂ es metilo y z = 0.

Los compuestos de fórmula (IV-a) y (IV-b) están disponibles comercialmente en los siguientes proveedores: Sigma-Aldrich®, Alfa Aesar® y TCI®.

✓ M4 Monómero de fórmula general (V):

El monómero M4 del compuesto A2 de copolímero estadístico de éster borónico tiene como fórmula general (V)



(V)

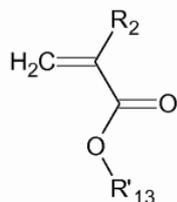
en donde:

- R₁₂ se selecciona del grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃; preferiblemente -H y -CH₃;
- R₁₃ se selecciona del grupo formado por un arilo C₆-C₁₈, un arilo C₆-C₁₈ sustituido con un agrupamiento R'₁₃, -C(O)-O-R'₁₃, -O-R'₁₃, -S-R'₁₃ y -C(O)-N(H)-R'₁₃, siendo R'₁₃ un grupo alquilo C₁-C₂₅.

Por "grupo alquilo C₁-C₂₅", se entiende una cadena hidrocarbonada saturada, lineal o ramificada, que comprende de 1 a 25 átomos de carbono. Preferiblemente, la cadena hidrocarbonada es lineal.

Por grupo "arilo C₆-C₁₈ sustituido con un agrupamiento R'₁₃", se entiende un compuesto hidrocarbonado aromático que comprende de 6 a 18 átomos de carbono, donde al menos un átomo de carbono del anillo aromático está sustituido con un grupo alquilo C₁-C₂₅ como se definió anteriormente.

Entre los monómeros de fórmula (V), los monómeros que responden a la fórmula (V-A) se encuentran entre los preferidos:



(V-A)

donde:

- R₂ se selecciona del grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃, preferiblemente -H y -CH₃;
- R'₁₃ es un grupo alquilo C₁-C₂₅, preferiblemente un alquilo lineal C₁-C₂₅, incluso más preferiblemente un alquilo lineal C₅-C₁₅.

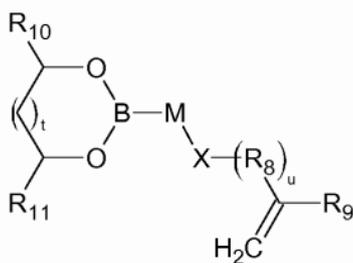
✓ Obtención del monómero M4:

Los monómeros de fórmulas (V) y (V-A) son bien conocidos por los expertos en la técnica. Se comercializan en Sigma-Aldrich® y TCI®.

✓ Síntesis del compuesto A2 del copolímero estadístico de éster borónico

- 10 El experto en la técnica es capaz de sintetizar los copolímeros estadísticos de éster borónico recurriendo a su conocimiento general. La copolimerización se puede iniciar en masa o en solución en un disolvente orgánico con compuestos que generan radicales libres. Por ejemplo, los copolímeros estadísticos de éster borónico se obtienen por los procedimientos conocidos de copolimerización por radicales, en concreto controlada, como el método denominado polimerización radical controlada por transferencia de cadena reversible por adición-fragmentación (en inglés: Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT)) y el método denominado polimerización radical controlada por transferencia de átomos (en inglés: Atom Transfer Radical Polymerization (ARTP)). La polimerización por radicales convencional y la telomerización también se pueden emplear para preparar los copolímeros de la invención (Moad, G.; Solomon, D.H., The Chemistry of Radical Polymerization, 2ª ed.; Elsevier Ltd: 2006; pág. 639; Matyaszewski, K.; Davis, T. P. Handbook of Radical Polymerization; Wiley-Interscience: Hoboken, 2002; pág. 936).
- 15
- 20 Otro objeto de la presente invención es un procedimiento de preparación de un copolímero estadístico de éster borónico, comprendiendo dicho procedimiento al menos una etapa de polimerización (a) donde se pone en contacto al menos:

i) un primer monómero M3 de la fórmula general (IV):



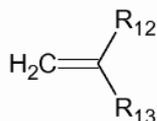
(IV)

25 en donde:

- t es un número entero igual a 0 o 1;
- u es un número entero igual a 0 o 1;
- M y R₈ son agrupamientos de enlace divalente, idénticos o diferentes, y seleccionados del grupo formado por un arilo C₆-C₁₈, un aralquilo C₇-C₂₄ y un alquilo C₂-C₂₄, preferiblemente un arilo C₆-C₁₈;
- X es una función seleccionada del grupo formado por -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-, -S-, -N(H)-, -N(R'₄)- y -O-, siendo R'₄ una cadena hidrocarbonada que comprende de 1 a 15 átomos de carbono;
- R₉ se selecciona del grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃; preferiblemente -H y -CH₃;
- R₁₀ y R₁₁, idénticos o diferentes, se seleccionan del grupo formado por hidrógeno y una cadena hidrocarbonada que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, preferiblemente entre 4 y 18 átomos de carbono,

preferiblemente entre 6 y 12 átomos de carbono,

ii) al menos un segundo monómero M4 de fórmula general (V):



(V)

en donde:

- 5
- R₁₂ se selecciona del grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃; preferiblemente -H y -CH₃;
 - R₁₃ se selecciona del grupo formado por un arilo C₆-C₁₈, un arilo C₆-C₁₈ sustituido con un agrupamiento R'₁₃, -C(O)-O-R'₁₃, -O-R'₁₃, -S-R'₁₃ y -C(O)-N(H)-R'₁₃, siendo R'₁₃ un grupo alquilo C₁-C₂₅.

iii) al menos una fuente de radicales libres.

En una realización, el procedimiento puede incluir además iv) al menos un agente de transferencia de cadena.

- 10 Las preferencias y definiciones descritas por las fórmulas generales (IV) y (V) también se aplican al procedimiento.

Las fuentes de radicales y los agentes de transferencia son aquellos que se han descrito para la síntesis de copolímeros estadísticos de polidíol. Las preferencias descritas para las fuentes de radicales y los agentes de transferencia también se aplican a este procedimiento.

✓ Propiedades de los compuestos A2 de copolímeros estadísticos de éster borónico

- 15 Ventajosamente, la cadena formada por el encadenamiento de los grupos R₁₀, M, (R₈)_u, siendo u, un número entero igual a 0 o 1, y X del monómero M3 de fórmula general (IV) presenta un número total de átomos de carbono que varían de 8 a 38, preferiblemente que varían de 10 y 26 átomos de carbono.

- 20 Ventajosamente, las cadenas laterales del copolímero estadístico de éster borónico tienen una longitud media superior a 8 átomos de carbono, preferiblemente que varía de 11 a 16 átomos de carbono. Esta longitud de cadenas permite solubilizar el copolímero estadístico de éster borónico en un medio hidrófobo. Por "longitud promedio de cadena lateral" se entiende la longitud promedio de las cadenas laterales de cada monómero que constituye el copolímero. El experto en la técnica sabe cómo obtener esta longitud promedio mediante la selección apropiada de los tipos y la relación de monómeros que constituyen el copolímero estadístico de éster borónico.

- 25 Ventajosamente, el copolímero estadístico de éster borónico tiene un porcentaje molar de monómero de fórmula (IV) que varía de 0,25 a 20 %, preferiblemente de 1 a 10 %.

Ventajosamente, el copolímero estadístico de éster borónico tiene un porcentaje molar de monómero de fórmula (IV) que varía de 0,25 a 20 %, preferiblemente de 1 a 10 % y un porcentaje molar de monómero de fórmula (V) que varía de 80 a 99,75 %, preferiblemente 90 a 99 %.

- 30 Ventajosamente, el copolímero estadístico de éster borónico tiene un grado de polimerización medio que varía de 50 a 1500, preferiblemente de 80 a 800.

Ventajosamente, el copolímero estadístico de éster borónico tiene un índice de polidispersidad (I_p) que varía de 1,04 a 3,54; preferiblemente que varía de 1,10 a 3,10. Estos valores se obtienen por cromatografía de exclusión estérica utilizando tetrahidrofurano como eluyente y una calibración de poliestireno.

- 35 Ventajosamente, el copolímero estadístico de éster borónico tiene una masa molecular promedio en número que varía de 10.000 a 200.000 g/mol, preferiblemente de 25.000 a 100.000 g/mol. Estos valores se obtienen por cromatografía de exclusión estérica utilizando tetrahidrofurano como eluyente y una calibración de poliestireno.

✓ Características de las nuevas composiciones de la invención

Las nuevas composiciones de la invención presentan la ventaja de ser reticulables de manera termorreversible.

- 40 Los copolímeros estadísticos de polidíoles A1, en concreto los resultantes de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2), y los compuestos A2 como se definieron anteriormente presentan la ventaja de ser asociativos y de intercambiar enlaces químicos de una manera termorreversible, en concreto en un medio hidrófobo, en concreto un medio hidrófobo apolar.

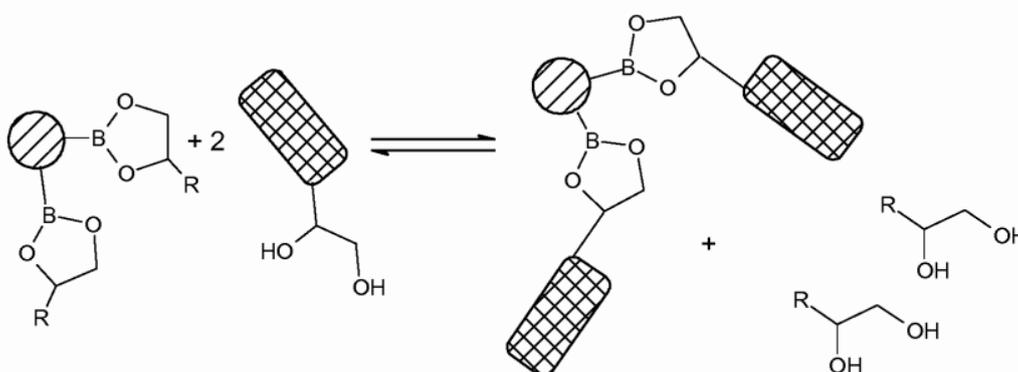
En ciertas condiciones, los copolímeros estadísticos de polidíol A1, en concreto los resultantes de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2), y los compuestos A2 como se definieron anteriormente pueden reticularse.

- 5 Los copolímeros estadísticos de polidíoles A1, en concreto los resultantes de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2), y los compuestos A2 también presentan la ventaja de ser intercambiables.

- 10 Por "asociativo", se entiende que los enlaces químicos covalentes de tipo éster borónico se establecen entre los copolímeros estadísticos de polidíoles A1, en concreto los resultantes de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2), y los compuestos A2 que comprenden al menos dos funciones de éster borónico. La figura 4 ilustra polímeros asociativos. Según la funcionalidad de los polidíoles A1, en concreto los resultantes de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2), y los compuestos A2 y según la composición de las mezclas, la formación de enlaces covalentes entre los polidíoles A1 y los compuestos A2 podrá provocar o no la formación de una red polimérica tridimensional.

Por "enlace químico", se entiende un enlace químico covalente de tipo éster borónico.

- 20 Por "intercambiable", se entiende que los compuestos son capaces de intercambiar enlaces químicos entre sí sin que se modifique el número total de funciones químicas. Los enlaces de éster borónico de los compuestos A2, así como los enlaces de éster borónico formados por asociación de los copolímeros estadísticos de polidíol A1, en concreto los resultantes de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2), y los compuestos A2 pueden intercambiarse con funciones diol que se presentan en la composición para formar nuevos ésteres borónicos y nuevas funciones diol sin que se vea afectado el número total de funciones de éster borónico y funciones diol. La reacción química de intercambio (transesterificación) se ilustra en el siguiente esquema de reacción 9:



Esquema 9

- 30 siendo:

- R un grupo químico del compuesto A2,
- el círculo rayado simboliza el resto de la estructura química del compuesto A2,
- el rectángulo cuadriculado simboliza el resto de la estructura química del polímero estadístico de polidíol A1, en concreto el resultante de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2).

- Los enlaces de éster borónico de los compuestos A2, así como los enlaces de éster borónico formados por asociación de los copolímeros estadísticos de polidíoles A1, en concreto aquellos resultantes de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2), y los compuestos A2 también pueden intercambiarse para formar nuevos ésteres borónicos sin que se vea afectado el

número total de funciones de éster borónico. Este otro procedimiento de intercambio de enlaces químicos se lleva a cabo mediante una reacción de metátesis, por intercambios sucesivos de las funciones de éster borónico en presencia de dioles; este procedimiento se ilustra en la figura 9. El copolímero estadístico de polidiol A1-1, que estaba asociado con el polímero A2-1, intercambió un enlace de éster borónico con el copolímero estadístico de éster borónico A2-2. El copolímero estadístico de polidiol A1-2, que estaba asociado con el polímero A2-2, intercambió un enlace de éster borónico con el copolímero estadístico de éster borónico A2-1; el número total de enlaces de éster borónico en la composición no se intercambió y es igual a 4. El copolímero A1-1 se asocia a la vez con el polímero A2-1 y el copolímero A2-2. El copolímero A1-2 se asocia a la vez con el copolímero A2-1 y con el copolímero A2-2.

Otro procedimiento de intercambio de enlaces químicos se ilustra en la figura 9, donde se puede observar que el copolímero estadístico de polidiol A1-1, que se asoció con el polímero A2-1, intercambió dos enlaces de éster borónico con el copolímero estadístico de éster borónico A2-2. El copolímero estadístico de polidiol A1-2, que estaba asociado con el polímero A2-2, intercambió dos enlaces de éster borónico con el copolímero estadístico de éster borónico A2-1; el número total de enlaces éster borónico en la composición no se intercambió y es igual a 4. El copolímero A1-1 se asoció luego con el polímero A2-2. El copolímero A1-2 está entonces con el polímero A2-1. El copolímero A2-1 se intercambió con el polímero A2-2.

Por "reticulado", se entiende un copolímero en forma de una red obtenida mediante el establecimiento de puentes entre las cadenas macromoleculares del copolímero. Estas cadenas interconectadas son en su mayor parte distribuidas en las tres dimensiones del espacio. Un copolímero reticulado forma una red tridimensional. En la práctica, la formación de una red de copolímero se asegura mediante una prueba de solubilidad. Se puede asegurar que una red de copolímeros se ha formado colocando la red de copolímeros en un disolvente conocido para disolver los copolímeros no reticulados de la misma naturaleza química. Si el copolímero se hincha en lugar de disolverse, el experto en la técnica sabe que se ha formado una red. La figura 3 ilustra esta prueba de solubilidad.

Por "reticulable", se entiende un copolímero capaz de reticularse.

Por "reticulado de manera reversible", se entiende un copolímero reticulado cuyos puentes están formados por una reacción química reversible. La reacción química reversible puede desplazarse en un sentido u otro, lo que provoca un cambio en la estructura de la red polimérica. El copolímero puede pasar de un estado inicial no reticulado a un estado reticulado (red tridimensional de copolímeros) y de un estado reticulado a un estado inicial no reticulado. En el contexto de la presente invención, los puentes que se forman entre las cadenas de copolímeros son lábiles. Estos puentes pueden formarse o intercambiarse gracias a una reacción química que es reversible. En el contexto de la presente invención, la reacción química reversible es una reacción de transesterificación entre las funciones diol de un copolímero estadístico (copolímero A1, en concreto el que resulta de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2)) y funciones de éster borónico del compuesto A2. Los puentes formados son enlaces de tipo éster borónico. Estos enlaces de éster borónico son covalentes y lábiles debido a la reversibilidad de la reacción de transesterificación.

Por "reticulado de manera termorreversible", se entiende un copolímero reticulado gracias a una reacción reversible cuyo desplazamiento en un sentido o en el otro sentido es controlado por la temperatura. El mecanismo de reticulación termorreversible de la composición de la invención se presenta esquemáticamente en la figura 4. Inesperadamente, el solicitante ha observado que a baja temperatura, el copolímero de polidiol A1, en concreto el resultante de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2) (simbolizado por el copolímero que lleva las funciones A en la figura 4), no está o solo está ligeramente reticulado por los compuestos de éster borónico A2 (simbolizado por el compuesto que lleva las funciones B en la figura 4). A medida que aumenta la temperatura, las funciones diol del copolímero reaccionan con las funciones éster borónico del compuesto A2 mediante una reacción de transesterificación. Los copolímeros estadísticos de polidíoles A1, en concreto los resultantes de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2), y los compuestos A2 que comprenden al menos dos funciones de éster borónico se unen entre sí y pueden intercambiarse. Según la funcionalidad de los polidíoles A1, en concreto los resultantes de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2), y los compuestos A2 y según la composición de las mezclas, se puede formar un gel en el medio, en concreto cuando el medio es apolar. Cuando la temperatura vuelve a disminuir, los enlaces de éster borónico entre los copolímeros estadísticos de polidíoles A1, en concreto los resultantes de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2), y los compuestos A2 se rompen, y en su caso, la composición pierde su carácter gelificado.

La cantidad de enlaces de éster borónico (o enlace de éster borónico) que se puede establecer entre los copolímeros estadísticos de polidíoles A1 y los compuestos A2 se ajusta por los expertos en la técnica por medio de

una selección apropiada del copolímero estadístico de polidíol A1, en concreto la resultante de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2), y del compuesto A2 y la composición de la mezcla.

5 Además, un experto en la técnica sabe cómo seleccionar la estructura del compuesto A2 en función de la estructura del copolímero estadístico A1, en concreto el resultante de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2). Preferiblemente, cuando está en el copolímero estadístico A1, en concreto el que resulta de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2), que comprende al menos un monómero M1 donde $y = 1$, entonces el compuesto A2 de fórmula general (III) o el copolímero A2 que comprende al menos un monómero M3 de fórmula (IV) se elegirá preferiblemente con $w_1 = 1$, $w_2 = 1$ y $t = 1$, respectivamente.

10 Ventajosamente, el contenido de copolímero estadístico A1, en concreto el que resulta de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2) en la composición varía de 0,25 % a 20 % en peso con respecto al peso total de la composición final, preferiblemente de 1 a 10 % en peso con respecto al peso total de la composición final.

15 Ventajosamente, el contenido del compuesto A2 en la composición varía de 0,25 % a 20 % en peso con respecto al peso total de la composición final, preferiblemente de 0,5 % a 10 % en peso con respecto al peso total de la composición final.

20 Preferiblemente, la relación másica entre el compuesto estadístico de polidíol A1, en concreto la resultante de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2), y el compuesto A2 (relación A1/A2) en la composición varía de 0,001 a 100, preferiblemente de 0,05 a 20, incluso más preferiblemente 0,1 a 10, lo más preferiblemente 0,2 a 5.

25 En una realización de la invención, la suma de las masas del copolímero estadístico A1, en concreto la que resulta de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2), y del compuesto A2 varía de 0,5 a 20 % con respecto a la masa total de la composición lubricante y la masa del aceite lubricante varía de 80 % a 99,5 % con respecto a la masa total de la composición lubricante.

30 En una realización, la composición de la invención puede comprender además un aditivo funcional seleccionado del grupo formado por detergentes, aditivos antidesgaste, aditivos de la presión extrema, antioxidantes, polímeros que mejoran el índice de viscosidad, mejoradores del punto de fluidez, antiespumantes, espesantes, aditivos anticorrosivos, dispersantes, modificadores de la fricción y sus mezclas.

○ **Aditivos funcionales**

El o los aditivos funcionales que se añaden a la composición de la invención se seleccionan en función del uso final de la composición lubricante. Estos aditivos se pueden introducir de dos maneras diferentes:

- bien cada aditivo se añade por separado y secuencialmente en la composición,
- 40 - bien el conjunto de aditivos se añade simultáneamente a la composición, los aditivos están en este caso generalmente disponibles en forma de un paquete, denominado paquete de aditivos.

El aditivo funcional o las mezclas de aditivos funcionales, cuando están presentes, representan de 0,1 a 10 % en peso con respecto al peso total de la composición.

✓ **Detergentes:**

45 Estos aditivos reducen la formación de depósitos en la superficie de las piezas metálicas por disolución de productos secundarios de oxidación y combustión. Los detergentes que pueden usarse en las composiciones lubricantes según la presente invención son bien conocidos por los expertos en la técnica. Los detergentes usados comúnmente en la formulación de composiciones lubricantes son normalmente compuestos aniónicos que incluyen una larga cadena hidrocarbonada lipófila y una cabeza hidrófila. El catión asociado es normalmente un catión metálico de un metal alcalino o alcalinotérreo. Los detergentes se seleccionan preferiblemente de las sales de metales alcalinos o alcalinotérreos de ácidos carboxílicos, sulfonatos, salicilatos y naftenatos, así como las sales de fenatos. Los metales alcalinos y alcalinotérreos son preferiblemente calcio, magnesio, sodio o bario. Estas sales metálicas pueden contener el metal en una cantidad aproximadamente estequiométrica o bien en exceso (en una cantidad superior a la cantidad estequiométrica). En este último caso, nos ocupamos de los detergentes referidos como sobrecarburados. El exceso de metal que proporciona el carácter sobrecarburado del detergente se presenta en forma de sales metálicas insolubles en aceite, por ejemplo carbonato, hidróxido, oxalato, acetato, glutamato,

preferiblemente carbonato.

✓ **Aditivos antidesgaste y aditivos de presión extrema:**

5 Estos aditivos protegen las superficies en fricción por formación de una película protectora adsorbida en estas superficies. Existe una amplia variedad de aditivos antidesgaste y de presión extrema. A modo de ilustración, se pueden mencionar los aditivos fosfosulfurados, como alquiltiofosfatos metálicos, en particular los alquiltiofosfatos de zinc, y más específicamente los dialquiltiofosfatos de zinc o ZnDTP, los fosfatos de amina, los polisulfuros, en concreto las olefinas que contienen azufre y los ditiocarbamatos metálicos.

✓ **Antioxidantes:**

10 Estos aditivos retardan la degradación de la composición. La degradación de la composición puede dar como resultado la formación de depósitos, la presencia de lodos o un aumento de la viscosidad de la composición. Los antioxidantes actúan como inhibidores de radicales libres o destructores de hidroperóxidos. Entre los antioxidantes comúnmente empleados se encuentran los antioxidantes de tipo fenólico o amínico.

✓ **Anticorrosivos:**

15 Estos aditivos cubren la superficie de una película que impide el acceso de oxígeno a la superficie del metal. Algunas veces pueden neutralizar los ácidos o ciertos productos químicos para prevenir la corrosión del metal. A modo ilustrativo, se pueden mencionar dimercaptotiadiazol (DMTD), benzotriazoles, fosfitos (captura de azufre libre).

✓ **Polímeros que mejoran el índice de viscosidad:**

20 Estos aditivos permiten garantizar una buena resistencia al frío y una viscosidad mínima a alta temperatura de la composición. A modo de ilustración, se pueden mencionar, por ejemplo, ésteres poliméricos, olefinas de copolímero (OCP), homopolímeros o copolímeros de estireno, butadieno o isopreno y polimetacrilatos (PMA).

✓ **Mejoradores del punto de fluidez:**

Estos aditivos mejoran el comportamiento en frío de las composiciones, al disminuir la formación de cristales de parafina. Son, por ejemplo, polimetacrilatos de alquilo, poliácridatos, poliarilamidas, polialquifenoles, polialquilnaftalenos y poliestirenos alquilados.

25 ✓ **Antiespumantes:**

Estos aditivos tienen el efecto de contrarrestar el efecto de los detergentes. A modo de ilustración, se pueden mencionar los polimetilsiloxanos y los poliácridatos.

✓ **Espesantes:**

30 Los espesantes son aditivos utilizados principalmente para la lubricación industrial y permiten formular lubricantes de mayor viscosidad que las composiciones lubricantes para motores. A modo de ilustración, se pueden mencionar los poliisobutenos que tienen una masa molar en peso de 10.000 a 100.000 g/mol.

✓ **Dispersantes:**

35 Estos aditivos aseguran el mantenimiento en suspensión y la evacuación de contaminantes sólidos insolubles constituidos por los productos secundarios de oxidación que se forman durante el uso de la composición. A modo de ilustración, se pueden mencionar, por ejemplo, las succinimidias, PIB (poliisobuteno) succinimidias y las bases de Mannich.

✓ **Modificadores de la fricción:**

40 Estos aditivos mejoran el coeficiente de fricción de la composición. A modo de ilustración, se puede mencionar el ditiocarbamato de molibdeno, las aminas que tienen al menos una cadena hidrocarbonada de al menos 16 átomos de carbono, los ésteres de ácidos grasos y polioles tales como ésteres de ácidos grasos y glicerol, en particular glicerol monooleato.

✓ Procedimiento de preparación de las nuevas composiciones de la invención

Las nuevas composiciones de la invención se preparan por medios bien conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, es suficiente para los expertos en la técnica en concreto:

- 45
- tomar una cantidad deseada de una solución que comprende el copolímero estadístico de polidiol A1 como se definió anteriormente, en concreto el resultante de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2);
 - tomar una cantidad deseada de una solución que comprende el compuesto A2 como se definió

anteriormente;

- mezclar las dos soluciones tomadas en un aceite base lubricante para obtener la composición de la invención.

5 Los expertos en la técnica también saben ajustar los diversos parámetros de la composición de la invención para obtener una composición reticulable. Por ejemplo, un experto en la técnica sabe cómo ajustar en concreto:

- el porcentaje molar de monómero M1 que lleva funciones diol en el copolímero estadístico de polidiol A1, en concreto el que resulta de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2);
- 10 - el porcentaje molar de monómero M3 que lleva funciones de éster borónico en el copolímero estadístico de éster borónico A2,
- la longitud promedio de las cadenas laterales del copolímero estadístico de polidiol A1, en concreto el que resulta de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2);
- 15 - la longitud promedio de las cadenas laterales del copolímero estadístico de éster borónico A2,
- la longitud del monómero M3 del copolímero estadístico de éster borónico A2,
- la longitud del compuesto de diéster borónico A2,
- el grado de polimerización promedio de los copolímeros estadísticos de polidiol A1, en concreto el resultante de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2), y copolímeros estadísticos de éster borónico A2,
- 20 - el porcentaje másico del copolímero estadístico de polidíoles A1, en concreto el resultante de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2),
- 25 - el porcentaje másico del compuesto de diéster borónico A2,
- el porcentaje másico del copolímero estadístico de éster borónico A2,
- ...

30 ✓ Uso de nuevas composiciones de la invención

Otro objeto de la presente invención es el uso de la composición como se definió anteriormente para lubricar una pieza mecánica.

Las composiciones de la invención son útiles para lubricar las superficies de las piezas que se encuentran convencionalmente en un motor, tales como pistones, segmentos, camisas.

35 De este modo, otro objeto de la presente invención es una composición para lubricar al menos un motor que comprende una composición que resulta de la mezcla de:

- 97 % a 99,9 % en peso de un aceite lubricante, y
- 0,1 % a 3 % en peso de al menos un copolímero estadístico A1, en concreto el resultante de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2), y al menos un compuesto A2 que comprende al menos dos funciones de éster borónico como se definió anteriormente;
- 40

la composición tiene una viscosidad cinemática a 100 °C medida según la norma ASTM D445 que varía de 3,8 a 26,1 cSt; siendo expresados los porcentajes en relación con el peso total de la composición lubricante.

45 En una composición para lubricar al menos un motor, al menos un copolímero estadístico A1, en concreto el resultante de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2), y al menos un compuesto A2 que comprende al menos dos funciones de éster borónico como se definió anteriormente pueden asociarse e intercambiarse de manera termoreversible; pero no forman redes tridimensionales. No están reticulados.

50

En una realización, la composición para lubricar al menos un motor comprende además al menos un aditivo funcional seleccionado del grupo formado por detergentes, aditivos antidesgaste, aditivos de la presión extrema, antioxidantes adicionales, aditivos anticorrosión, polímeros que mejoran el índice de viscosidad, mejoradores del punto de fluidez, antiespumantes, espesantes, dispersantes, modificadores de la fricción y sus mezclas.

55 En una realización de la invención, la composición para lubricar al menos un motor consiste esencialmente en una composición que resulta de la mezcla de:

- 97 % a 99,9 % en peso de un aceite lubricante, y
- 0,1 % a 3 % en peso de al menos un copolímero estadístico A1, en concreto el que resulta de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2), y al menos un compuesto A2 que comprende al menos dos funciones de éster borónico como se definió anteriormente;

la composición tiene una viscosidad cinemática a 100 °C medida según la norma ASTM D445 que varía de 3,8 a 26,1 cSt; siendo los porcentajes expresados en relación con el peso total de la composición lubricante.

En una realización de la invención, la composición para lubricar al menos un motor consiste esencialmente en una composición que resulta de la mezcla de:

- 82 % a 99,8 % en peso de un aceite lubricante, y
- 0,1 % a 3 % en peso de al menos un copolímero estadístico A1, en concreto el que resulta de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2), y al menos un compuesto A2 que comprende al menos dos funciones de éster borónico como se definió anteriormente;
- 0,1 % a 15 % en peso de al menos un aditivo funcional seleccionado del grupo formado por detergentes, aditivos antidesgaste, aditivos de la presión extrema, antioxidantes adicionales, aditivos anticorrosión, polímeros que mejoran el índice de viscosidad, mejoradores del punto de fluidez, antiespumantes, espesantes, dispersantes, modificadores de la fricción y sus mezclas;

la composición tiene una viscosidad cinemática a 100 °C medida según la norma ASTM D445 que varía de 3,8 a 26,1 cSt; siendo los porcentajes expresados en relación con el peso total de la composición lubricante.

Las definiciones y preferencias relativas a los aceites lubricantes, copolímeros estadísticos A1, en concreto los que resultan de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2), y compuestos A2 se aplican asimismo a las composiciones para lubricar al menos un motor.

Otro objeto de la presente invención es una composición para lubricar al menos una transmisión, tal como cajas de cambios manuales o automáticas.

En una composición para lubricar al menos una transmisión, al menos un copolímero estadístico A1, en concreto el que resulta de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2), y al menos un compuesto A2 que comprende al menos dos funciones de éster borónico como se definió anteriormente pueden asociarse e intercambiarse de manera termodinámica; pero no forman redes tridimensionales. No están reticulados.

De este modo, otro objeto de la presente invención es una composición para lubricar al menos una transmisión que comprende una composición resultante de la mezcla de:

- 85 % a 99,5 % en peso de un aceite lubricante, y
- 0,5 % a 15 % en peso de al menos un copolímero estadístico A1, en concreto el resultante de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2), y al menos un compuesto A2 que comprende al menos dos funciones de éster borónico como se definió anteriormente;

la composición tiene una viscosidad cinemática a 100 °C medida según la norma ASTM D445 que varía de 4,1 a 41 cSt; siendo los porcentajes expresados en relación con el peso total de la composición lubricante.

En una realización, la composición para lubricar al menos una transmisión comprende además al menos un aditivo funcional seleccionado del grupo formado por detergentes, aditivos antidesgaste, aditivos de la presión extrema, antioxidantes adicionales, aditivos de anticorrosión, polímeros que mejoran el índice de viscosidad, mejoradores del punto de fluidez, antiespumantes, espesantes, dispersantes, modificadores de la fricción y sus mezclas.

En una realización de la invención, la composición para lubricar al menos una transmisión consiste esencialmente en una composición que resulta de la mezcla de:

- 95 % a 99,5 % en peso de un aceite lubricante, y
- 0,5 % a 15 % en peso de al menos un copolímero estadístico A1, en concreto el resultante de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2);

A2), y al menos un compuesto A2 que comprende al menos dos funciones de éster borónico como se definió anteriormente;

la composición tiene una viscosidad cinemática a 100 °C medida según la norma ASTM D445 que varía de 4,1 a 41 cSt.

5 En una realización de la invención, la composición para lubricar al menos una transmisión consiste esencialmente en una composición resultante de la mezcla de:

- 70 % a 99,4 % en peso de un aceite lubricante, y
- 0,5 % a 15 % en peso de al menos un copolímero estadístico A1, en concreto el que resulta de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2), y al menos un compuesto A2 que comprende al menos dos funciones de éster borónico como se definió anteriormente;
- 0,1 % a 15 % en peso de al menos un aditivo funcional seleccionado del grupo formado por detergentes, aditivos antidesgaste, aditivos de la presión extrema, antioxidantes adicionales, aditivos de anticorrosión, polímeros que mejoran el índice de viscosidad, mejoradores del punto de fluidez, antiespumantes, espesantes, dispersantes, modificadores de la fricción y sus mezclas;

la composición tiene una viscosidad cinemática a 100 °C medida según la norma ASTM D445 que varía de 4,1 a 41 cSt; siendo los porcentajes expresados en relación con el peso total de la composición lubricante.

20 Las definiciones y preferencias relativas a los aceites lubricantes, copolímeros estadísticos A1, en concreto los que resultan de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o de al menos un monómero de la fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2), y los compuestos A2 también se aplican a las composiciones para lubricar al menos una transmisión.

25 Las composiciones de la invención se pueden utilizar para motores o transmisiones de vehículos ligeros, pesados, pero también para barcos.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento de lubricación de al menos una pieza mecánica, en concreto al menos un motor o al menos una transmisión, comprendiendo dicho método una etapa donde dicha pieza mecánica se pone en contacto con al menos una composición como se definió anteriormente.

30 Las definiciones y preferencias relativas a los aceites lubricantes, copolímeros estadísticos de A1, en concreto los que resultan de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o de al menos un monómero de la fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2), y los compuestos A2 también se aplican al procedimiento de lubricación de al menos una pieza mecánica.

35 Otro objeto de la presente invención se refiere a una composición madre que resulta de la mezcla de al menos un copolímero estadístico A1 como se definió anteriormente, en concreto el resultante de la copolimerización de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A) o de al menos un monómero de fórmula (I) con al menos un monómero de fórmula (II-A1) y al menos un monómero de fórmula (II-A2), al menos un compuesto A2 que comprende al menos dos funciones de éster borónico, al menos un aditivo funcional seleccionado del grupo formado por detergentes, aditivos antidesgaste, aditivos de la presión extrema, antioxidantes, polímeros que mejoran el índice de viscosidad, mejoradores del punto de fluidez, antiespumantes, espesantes, dispersantes, modificadores de la fricción y sus mezclas.

45 Por "composición madre", se entiende una composición donde un experto en la técnica podrá llevar a cabo soluciones hijas tomando una cierta cantidad de solución madre complementada por el suministro de una cantidad necesaria de diluyente (disolvente u otro) para obtener una concentración deseada. De este modo se obtiene una composición hija por dilución de una composición madre. En una realización, las composiciones lubricantes de la invención se pueden obtener diluyendo en un aceite lubricante, en concreto un aceite base del grupo I, grupo II, grupo III, grupo IV, grupo V de la clasificación API o de una de sus mezclas, la composición madre tal como se definió anteriormente.

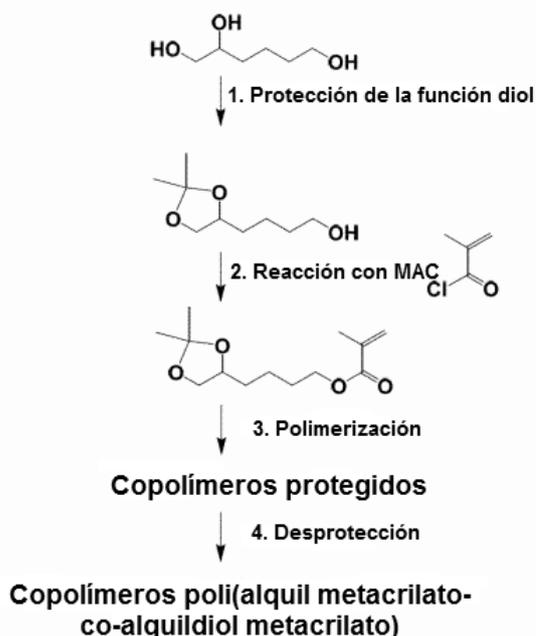
Ejemplos

50 Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitarla.

1 Síntesis de copolímeros estadísticos A1 de la invención portadores de la función diol

- o 1.1 A partir de un monómero portador de una función diol protegida en forma de cetal

En una realización, el copolímero estadístico A1 de la invención es obtenido según el siguiente esquema de reacción 10:



Esquema 10

1.1.1 Síntesis del monómero M1 portador de una función diol protegida en la forma cetal

La síntesis de un monómero de metacrilato portador de una función diol protegida en forma de cetal se lleva a cabo en dos etapas (etapas 1 y 2 del esquema de reacción 10) según el siguiente protocolo:

5 1ª etapa:

42,1 g (314 mmol) de 1,2,6-hexano triol (1,2,6-HexTri) se introducen en un matraz de 1 l. Se añaden 5,88 g de tamiz molecular (4° A) seguido de 570 ml de acetona. Luego se añaden lentamente 5,01 g (26,3 mmol) de ácido para-toluensulfónico (pTSA). El medio de reacción se agita durante 24 horas a temperatura ambiente. Luego se añaden 4,48 g (53,3 mmol) de NaHCO₃. El medio de reacción se agita durante 3 horas a temperatura ambiente antes de ser filtrado. El filtrado se concentra luego al vacío utilizando un evaporador rotatorio hasta que se obtiene una suspensión de cristales blancos. Acto seguido se añaden 500 ml de agua a esta suspensión. La solución así obtenida se extrae con 4 x 300 ml de diclorometano. Las fases orgánicas se combinan y se secan sobre MgSO₄. El disolvente se evapora por completo al vacío a 25 °C por medio de un evaporador rotatorio.

10 2ª etapa:

15 El producto así obtenido se introduce en un matraz de 1 l coronado con un embudo de adición. El material de vidrio utilizado se secó primero durante la noche en un horno controlado por termostato a 100 °C. Luego se introdujeron 500 ml de diclorometano anhidro en el matraz seguido de 36,8 g (364 mmol) de trietilamina. Una solución de 39,0 g (373 mmol) de cloruro de metacrililo (MAC) en 50 ml de diclorometano anhidro se introduce en el embudo de adición. Luego, el matraz se coloca en un baño de hielo para bajar la temperatura del medio de reacción a alrededor de 0 °C. Después, la solución de cloruro de metacrililo se añade gota a gota con agitación vigorosa. Una vez que se completa la adición del cloruro de metacrililo, la mezcla de reacción se deja en agitación durante 1 hora a 0 °C y luego 23 horas a temperatura ambiente. El medio de reacción se transfiere luego en un matraz Erlenmeyer de 3 l y se añade 1 l de diclorometano. La fase orgánica se lava sucesivamente con 4 x 300 ml de agua, 6 x 300 ml de una solución acuosa de ácido clorhídrico 0,5 M, 6 x 300 ml de una solución acuosa saturada de NaHCO₃ y nuevamente 4 x 300 ml de agua. La fase orgánica se seca sobre MgSO₄, se filtra y luego se concentra al vacío utilizando un evaporador rotatorio para dar 64,9 g (rendimiento del 85,3 %) de monómero de diol protegido en forma de un líquido amarillo transparente cuyas características son las siguientes:

30 ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ: 6,02 (singlete, 1H), 5,47 (singlete, 1H), 4,08 (triplete, J = 6,8 Hz, 2H), 4,05-3,98 (multiplete, 1H), 3,96 (doblete de dobletes, J = 6 Hz y J = 7,6 Hz, 1H), 3,43 (doblete de doblete, J = 7,2 Hz y J = 7,2 Hz, 1H), 1,86 (doblete de dobletes, J = 1,2 Hz y J = 1,6 Hz, 3H), 1,69-1,33 (multiplete, 6H), 1,32 (singlete, 3H), 1,27 (singlete, 3H).

1.1.2 Síntesis de copolímeros de metacrilato según la invención con funciones diol

La síntesis de copolímeros de metacrilato que llevan funciones diol según la invención se lleva a cabo en dos etapas (pasos 3 y 4 del esquema de reacción 10):

- Copolimerización de dos monómeros de metacrilato de alquilo con un monómero de metacrilato portador de una función diol protegida en forma de cetal;
- Desprotección del copolímero.

Más específicamente, la síntesis del copolímero se lleva a cabo según el siguiente protocolo:

- 5 10,5 g (31,0 mmol) de metacrilato de estearilo (StMA), 4,76 g (18,7 mmol) de metacrilato de laurilo (LMA), 3,07 g (12,7 mmol) de metacrilato portador de una función diol protegida en forma de cetal obtenido según el protocolo descrito en el párrafo 1.1.1, 68,9 mg (0,253 mmol) de ditiobenzoato de cumilo y 19,5 ml de anisol se introducen en el tubo Schlenk de 100 ml. El medio de reacción se agita y se introducen en el tubo Schlenk 8,31 mg (0,0506 mmol) de azobisisobutironitrilo (AIBN) en solución en 85 μ l de anisol. Luego, el medio de reacción se desgasifica durante 30 minutos burbujando argón antes de calentarlo a 65 °C durante 16 horas. El tubo Schlenk se coloca en un baño de hielo para detener la polimerización, y luego el polímero se aísla mediante precipitación en metanol, filtración y secado al vacío a 30 °C durante la noche.

- 15 De este modo, se obtiene un copolímero que presenta una masa molecular promedio en número (M_n) de 41.000 g/mol, un índice de polidispersidad (I_p) de 1,22 y un grado de polimerización promedio en número (DP_n) de 167. Estos valores se obtienen respectivamente mediante cromatografía de exclusión estérica utilizando tetrahidrofurano como eluyente y calibración de poliestireno y seguido de la conversión a monómeros durante la copolimerización.

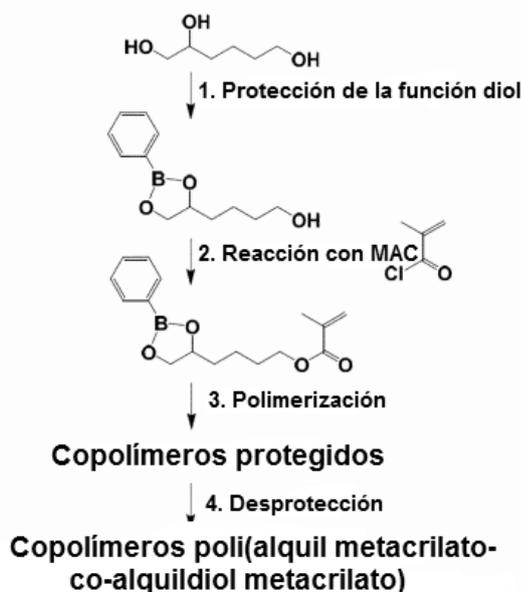
La desprotección del copolímero se lleva a cabo según el siguiente protocolo:

- 20 Se introducen en un matraz Erlenmeyer de 500 ml 7,02 g de copolímero que contiene aproximadamente un 20 % de función diol protegida obtenidos previamente. Se añaden 180 ml de dioxano y el medio de reacción se agita a 30 °C. Se añaden 3 ml de una solución acuosa de ácido clorhídrico 1 M y luego se añaden 2,5 ml de una solución acuosa de ácido clorhídrico al 35 % másico gota a gota. El medio de reacción se vuelve ligeramente opaco y se introducen 20 ml de THF para hacer que el medio sea completamente homogéneo y transparente. El medio de reacción se deja entonces agitando a 40 °C durante 48 horas. El copolímero se recupera por precipitación en metanol, filtración y secado al vacío a 30 °C durante la noche.

- 25 Se obtiene un copolímero de poli(alquil metacrilato-co-alquildiol metacrilato) que contiene aproximadamente 20 % en moles de unidades monoméricas de diol M1 y que presenta una longitud promedio de cadenas de alquilo colgantes de 13,8 átomos de carbono.

- o 1.2: A partir de un monómero portador de una función diol protegida en forma de éster borónico

- 30 En otra realización, el copolímero estadístico A1 de La invención se obtiene según el siguiente esquema de reacción 11:



Esquema 11

1.2.1 Síntesis del monómero M1 portador de una función diol protegida en forma de éster borónico

La síntesis de un monómero de metacrilato portador de una función diol protegida en forma del éster se lleva a cabo en dos etapas (etapas 1 y 2 del esquema 11) según el siguiente protocolo:

1ª etapa:

5 6,01 g (49,3 mmol) de ácido fenilborónico (PBA) y 300 ml de acetona se introducen en un vaso de precipitados de 500 ml seguido de 1,5 ml de agua. El medio de reacción se agita y se añaden lentamente 6,07 g (45,2 mmol) de 1,2,6-hexanetriol. Se añade un exceso de sulfato de magnesio al medio de reacción con el fin de atrapar el agua inicialmente introducida, así como el agua liberada por la condensación entre el ácido fenilborónico y el 1,2,6-hexanetriol. El medio de reacción se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos antes de filtrarse y concentrarse al vacío utilizando un rotavapor.

2ª etapa:

10 El líquido amarillo claro así obtenido en la etapa anterior se introduce luego en un matraz de 1 l coronado por un embudo de adición. El material de vidrio utilizado se había secado previamente durante la noche en un horno controlado por termostato a 100 °C. Luego se introdujeron 90 ml de diclorometano anhidro en el matraz, seguido de 6,92 g (68,4 mmol) de trietilamina. Una solución de 5,82 g (55,7 mmol) de cloruro de metacrilato (MAC) en 10 ml de diclorometano anhidro se introduce en el embudo de adición. Después, el matraz se coloca en un baño de hielo para bajar la temperatura del medio de reacción a alrededor de 0 °C. Luego, la solución de cloruro de metacrilato se añade gota a gota con agitación vigorosa. Una vez que se completa la adición del cloruro de metacrilato, el medio de reacción se deja en agitación durante 1 hora a 0 °C, luego 17 horas a temperatura ambiente. El medio de reacción se transfiere luego a un matraz Erlenmeyer de 500 ml y se añaden 300 ml de diclorometano. La fase orgánica se lava sucesivamente con 4 x 100 ml de agua, 4 x 100 ml de una solución acuosa de ácido clorhídrico 0,1 M, 4 x 100 ml de una solución acuosa saturada de NaHCO₃ y nuevamente 4 x 100 ml de agua. La fase orgánica se seca sobre MgSO₄, se filtra y luego se concentra al vacío usando un evaporador rotatorio para dar 11,6 g (rendimiento del 89 %) de monómero de diol protegido en forma de un líquido de color amarillo claro cuyas características son las siguientes:

25 ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ: 7,81 (doblete de dobletes, J = 4 Hz y J = 8 Hz, 2H), 7,48 (triplete de tripletes, J = 1,2 Hz y J = 7,2 Hz, 1H), 7,38 (triplete de tripletes, J = 1,2 Hz y J = 6,8 Hz, 1H), 6,10 (singlete, 1H), 5,55 (singlete, 1H), 4,63-4,53 (multiplete, 1H), 4,44 (doblete de dobletes, J = 7,6 Hz y J = 8,8 Hz, 1H), 4,18 (triplete, J = 6,8 Hz, 2H), 3,95 (doblete de dobletes, J = 6,8 Hz y J = 8,8 Hz, 1H), 1,94 (doblete de dobletes, J = 1,2 Hz y J = 1,6 Hz, 3H), 1,81-1,47 (multiplete, 6H).

1.2.2 Síntesis de los copolímeros de metacrilato según la invención que portan las funciones diol

30 La síntesis de los copolímeros de metacrilato que portan las funciones de diol según la invención se lleva a cabo en dos etapas (etapas 3 y 4 del esquema 11):

- Copolimerización de dos monómeros de metacrilato de alquilo con un monómero de metacrilato portador de una función diol protegida en forma de éster borónico;
- Desprotección del copolímero.

35 Los siguientes modos operatorios describen la síntesis de un copolímero de poli(alquilo-metacrilato-co-alquildiol metacrilato) que contiene aproximadamente 10 % en moles de unidades monoméricas de diol, y que presenta una longitud promedio de cadenas de alquilo colgantes de 13,8 átomos de carbono.

La síntesis del polímero se lleva a cabo según el siguiente protocolo:

40 13,5 g (40 mmol) de metacrilato de estearilo (StMA), 12 g (47,2 g) mmol) de metacrilato de laurilo (LMA), 3,12 g (10,8 mmol) de metacrilato portador de una función diol protegida en forma de éster borónico, 92,1 mg (0,416 mmol) de ditiobenzoato de cumilo y 34 ml de anisol se introducen en un tubo Schlenk de 100 ml. El medio de reacción se agita y se introducen en el tubo Schlenk 13,7 mg (0,0833 mmol) de azobisisobutironitrilo (AIBN) en solución en 135 µl de anisol. El medio de reacción se desgasifica luego durante 30 minutos burbujeando argón antes de calentarse a 65 °C durante un periodo de 24 horas. El tubo Schlenk se coloca en un baño de hielo para detener la polimerización y luego se añaden 30 ml de tetrahidrofurano (THF) al medio de reacción. El polímero se aísla por precipitación en metanol frío, filtración y secado al vacío a 30 °C durante una noche.

Se obtiene así un copolímero que presenta una masa molecular promedio en número (M_n) de 70.400 g/mol, un índice de polidispersidad (I_p) de 3,11 y un grado de polimerización promedio en número (DP_n) de 228. Estos valores se obtienen respectivamente mediante cromatografía de exclusión estérica utilizando tetrahidrofurano como eluyente y una calibración de poliestireno y seguido de la conversión a monómeros durante la copolimerización.

50 La desprotección del copolímero se lleva a cabo según el siguiente protocolo:

55 19 g de copolímero obtenido en la etapa anterior y que contiene aproximadamente 10 % de la función diol protegida se introducen en un matraz Erlenmeyer de 1 l. Se añaden 250 ml de diclorometano y 30 ml de una solución acuosa de ácido clorhídrico. El medio de reacción se agita durante 24 horas a temperatura ambiente antes de verterse gota a gota en 1 l de solución acuosa de hidróxido de sodio (pH = 10) y luego se agita nuevamente durante 24 horas a temperatura ambiente. A lo largo de este periodo de agitación, el medio de reacción se compone de dos fases. La

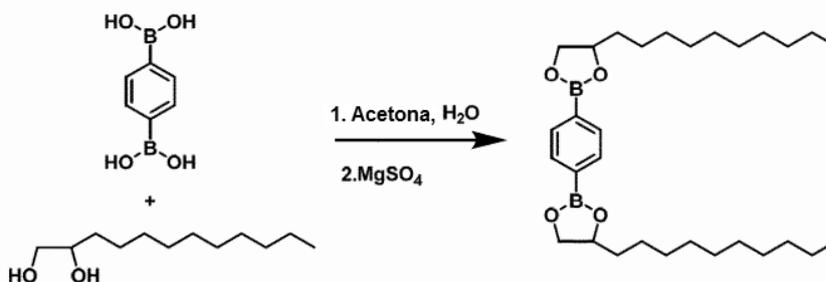
fase orgánica se recupera utilizando un embudo de decantación y el polímero se precipita en metanol frío. El polímero así obtenido se vuelve a disolver en 100 ml de diclorometano a fin de precipitarse nuevamente en metanol frío. El polímero se recupera y se seca al vacío a 30 °C durante una noche.

- 5 Se obtiene un copolímero de poli(alquil metacrilato-co-alquildiol metacrilato) que contiene aproximadamente 10 % en moles de unidades monoméricas de diol y que presenta una longitud promedio de cadenas de alquilo colgantes de 13,8 átomos de carbono.

2. **Síntesis de los compuestos A2 de la invención**

o 2.1: Síntesis de un diéster borónico como agente de reticulación

- 10 La síntesis de un compuesto A2 según la invención se lleva a cabo según el siguiente protocolo y según el esquema de reacción 12:



Esquema 12

- 15 El ácido 1,4-benzenodiborónico (1,4-BDBA) (1,5 g, 9,05 mmol) se introduce en un vaso de precipitados de 500 ml, seguido de 300 ml de acetona. El medio de reacción se agita y se introducen gota a gota 0,300 g (16,7 mmol) de agua. El medio de reacción se vuelve transparente y homogéneo y se añade lentamente 1,2-dodecanodiol (4,02 g, 19,9 mmol). Tras la disolución completa de este último, se añade un exceso de sulfato de magnesio para atrapar el agua inicialmente introducida, así como el agua liberada por la condensación entre 1,4-BDBA y 1,2-dodecanodiol. Después de agitar durante 15 minutos, se filtra el medio de reacción. Luego se elimina el disolvente del filtrado utilizando un evaporador rotatorio para dar 4,41 g de diéster borónico y 1,2-dodecanodiol (rendimiento del 98 %) en forma de un sólido blanco.

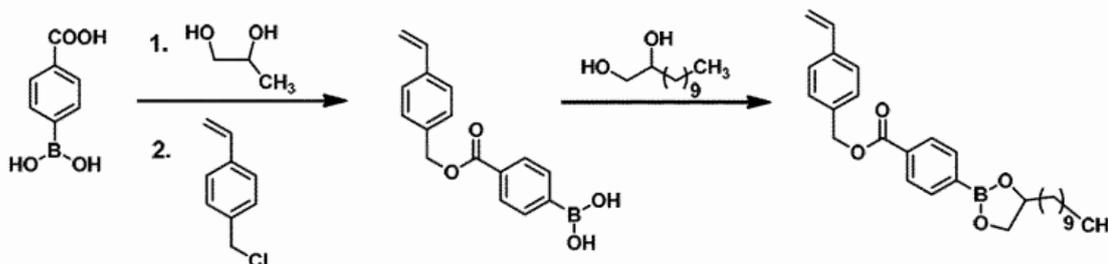
- 20 Las características son las siguientes:

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) diéster borónico: δ: 7,82 (singlete, 2H), 4,63-4,51 (multiplete, 2H), 4,42 (doblete de dobletes, J = 8 Hz y J = 8,8 Hz, 2H), 3,95 (doblete de dobletes, J = 7,2 Hz y J = 8,8 Hz, 2H), 1,81-1,31 (multiplete, 36H), 0,88 (triplete, J = 7,2 Hz, 6H); 1,2-dodecanodiol: δ: 3,85-3,25 (multiplete, aproximadamente 2,17H), 1,81-1,31 (multiplete, aproximadamente 13,02H), 0,88 (triplete, J = 7,2 Hz, aproximadamente 2,17H).

- 25 o 2.2: Síntesis del copolímero de poli (alquil metacrilato-co-monómero de éster borónico)

2.2.1 Síntesis del monómero de éster borónico

El monómero del éster borónico de la invención se sintetiza según el siguiente esquema de reacción 13:



Esquema 13

El monómero se obtiene según el protocolo en dos etapas:

La primera etapa consiste en sintetizar un ácido borónico y la segunda etapa consiste en obtener un monómero de éster borónico.

1ª etapa:

5 Se introduce ácido 4-carboxifenilborónico (CPBA) (5,01 g, 30,2 mmol) en un vaso de precipitados de 1 l seguido de 350 ml de acetona y se agita el medio de reacción. Se añaden gota a gota 7,90 ml (439 mmol) de agua hasta la disolución completa del ácido 4-carboxifenilborónico. El medio de reacción es entonces transparente y homogéneo. Luego se añade lentamente el 1,2-propanodiol (2,78 g, 36,6 mmol), seguido de un exceso de sulfato de magnesio para atrapar el agua inicialmente introducida, así como el agua liberada por la condensación entre CPBA y 1,2 propanodiol. El medio de reacción se agita durante 1 hora a 25 °C antes de filtrarse. Luego, el solvente se elimina del filtrado por medio de un evaporador rotatorio. El producto así obtenido y 85 ml de DMSO se introducen en un matraz de 250 ml. El medio de reacción se agita y luego, después de completar la homogeneización del medio de reacción, se añaden 8,33 g (60,3 mmol) de K₂CO₃. Luego se introduce lentamente 4-(clorometil)estireno (3,34 g, 21,9 mmol) en el matraz. El medio de reacción se deja entonces agitando a 50 °C durante 16 horas. El medio de reacción se transfiere a un matraz Erlenmeyer de 2 l, luego se añaden 900 ml de agua. La fase acuosa se extrae con 8 x 150 ml de acetato de etilo. Las fases orgánicas se combinan y luego se extraen con 3 x 250 ml de agua. La fase orgánica se seca sobre MgSO₄ y se filtra. El disolvente se eliminó del filtrado utilizando un evaporador rotatorio para dar el monómero de ácido borónico (5,70 g, rendimiento del 92,2 %) en forma de un polvo blanco, cuyas características son las siguientes:

20 ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): 7,98 (doblete, J = 5,6 Hz, 4H), 7,49 (doblete, J = 4 Hz, 4H), 6,77 (doblete de dobletes, J = 10,8 Hz y J = 17,6 Hz, 1H), 5,83 (doblete de doblete, J = 1,2 Hz y J = 17,6 Hz, 1H), 5,36 (singlete, 2H), 5,24 (doblete de dobletes, J = 1,2 Hz y J = 11,2 Hz, 1H).

2ª etapa:

25 El monómero de ácido borónico (5,7 g, 20,2 mmol) obtenido en la primera etapa y 500 ml de acetona se introducen en un matraz de Erlenmeyer 1 l. El medio de reacción se agita y se añaden gota a gota 2,6 ml (144 mmol) de agua hasta la disolución completa del monómero de ácido borónico. El medio de reacción es entonces transparente y homogéneo. Se añade lentamente una solución de 1,2-dodecanodiol (5,32 g, 26,3 mmol) en 50 ml de acetona al medio de reacción, seguido de un exceso de sulfato de magnesio para atrapar el agua introducida inicialmente, así como el agua liberada por la condensación entre el monómero de ácido borónico y el 1,2-dodecanodiol. Después de agitar durante 3 horas a temperatura ambiente, el medio de reacción se filtra. El disolvente se elimina luego del filtrado por medio de un evaporador rotatorio para dar 10,2 g de una mezcla de monómero de éster borónico y 1,2-dodecanodiol en forma de un sólido amarillo claro, cuyas características son las siguientes:

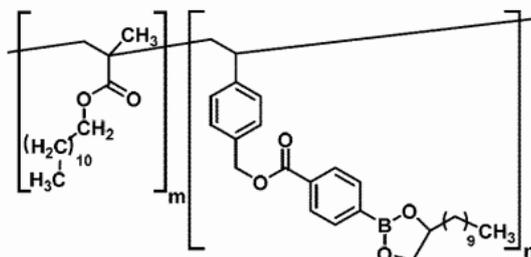
35 ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): monómero de éster borónico: δ: 8,06 (doblete, J = 8 Hz, 2H), 7,89 (doblete, J = 8 Hz, 2H), 7,51 (doblete, J = 4 Hz, 4H), 6,78 (doblete de dobletes, J = 8 Hz y J = 16 Hz, 1H), 5,84 (doblete de dobletes, J = 1,2 Hz y J = 17,6 Hz, 1H), 5,38 (singlete, 2H), 5,26 (doblete de dobletes, J = 1,2 Hz y J = 11,2 Hz, 1H), 4,69-4,60 (multiplete, 1H), 4,49 (doblete de dobletes, J = 8 Hz y J = 9,2 Hz, 1H), 3,99 (doblete de dobletes, J = 7,2 Hz y J = 9,2 Hz, 1H), 1,78-1,34 (multiplete, 18H), 0,87 (tripleto, J = 6,4 Hz, 3H); 1,2-dodecanodiol: δ: 3,61-3,30 (multiplete, aproximadamente 1,62H), 1,78-1,34 (multiplete, aproximadamente 9,72H), 0,87 (tripleto, J = 6,4 Hz, aproximadamente 1,62H).

2.2.2 Síntesis del compuesto A2, copolímero estadístico de poli(alquil metacrilato-co-monómero de éster borónico)

40 El copolímero estadístico A2 de la invención se obtiene según el siguiente protocolo:

2,09 g de una mezcla de monómeros de éster borónico y 1,2-dodecanodiol preparado previamente (que contiene 3,78 mmol de monómeros de éster borónico), 98,3 mg (0,361 mmol) de ditiobenzoato de cumilo, 22,1 g (86,9 mmol) de metacrilato de laurilo (LMA) y 26,5 ml de anisol se introducen en un tubo de Schlenk de 100 ml. El medio de reacción se coloca en agitación y se introducen 11,9 mg (0,0722 mmol) de azobisisobutironitrilo (AIBN) en solución en 120 µl de anisol en el tubo de Schlenk. Luego, el medio de reacción se desgasifica durante 30 minutos burbujeando argón antes de calentarlo a 65 °C durante 16 horas. El tubo de Schlenk se coloca en un baño de hielo para detener la polimerización, acto seguido el polímero se aísla mediante precipitación en acetona anhidra, filtración y secado al vacío a 30 °C durante una noche.

Se obtiene así un copolímero que tiene la siguiente estructura:



siendo $m = 0,96$ y $n = 0,04$.

El copolímero de éster borónico obtenido presenta una masa molar promedio en número (M_n) igual a 37.200 g/mol, un índice de polidispersidad (I_p) igual a 1,24 y un grado de polimerización promedio en número (DP_n) igual a 166. Estos valores se obtienen respectivamente mediante cromatografía de exclusión estérica utilizando tetrahidrofurano como eluyente y una calibración de poliestireno y seguido de la conversión a monómeros durante la copolimerización. El análisis por RMN de protón del copolímero final proporciona una composición de 4 % en moles de monómero de éster borónico y 96 % de metacrilato de laurilo.

3. Estudios reológicos

3.1 Equipos y protocolos de medición de la viscosidad

Los estudios reológicos se realizaron utilizando un reómetro de Couette MCR 501 con tensión controlada de la sociedad Anton Paar. Las mediciones se realizaron en formulaciones de polímeros en solución en un aceite base del grupo III utilizando una geometría cilíndrica de referencia DG 26.7. La viscosidad se midió en función de la velocidad de cizallamiento para un intervalo de temperatura que varía de 10 °C a 110 °C. Para cada temperatura, la viscosidad del sistema se midió en función de la velocidad de cizallamiento de 0,01 a 1000 s^{-1} . Se realizaron mediciones de viscosidad en función de la velocidad de cizallamiento a $T = 10$ °C, 20 °C, 30 °C, 50 °C, 70 °C, 90 °C y 110 °C (con un intervalo de 10 °C a 110 °C) seguidas de nuevas mediciones a 10 °C y/o 20 °C para evaluar la reversibilidad de los sistemas. Luego se calculó una viscosidad promedio para cada temperatura usando los puntos de medición situados en la misma placa.

La viscosidad relativa ($\eta_{relativo} = \frac{\eta_{solución}}{\eta_{aceite\ base}}$) también se eligió para representar la evolución de la viscosidad del sistema en función de la temperatura, ya que esta cantidad refleja directamente la compensación por la pérdida de viscosidad natural del aceite base del grupo III de los sistemas de polímeros estudiados.

3.2 Composiciones a base de copolímeros estadísticos de polidiol A1 y compuestos A2 de diéster borónico

Composiciones ensayadas

Copolímeros A1:

Se ensayan cuatro copolímeros estadísticos de poli(alquil metacrilato-co-alquidiol metacrilato) de la invención. Se trata de los siguientes copolímeros:

- ✓ Copolímero A1-1: Este copolímero comprende 20 % en moles de monómeros que tienen funciones diol. La longitud promedio de la cadena lateral es de 13,8 átomos de carbono. Su masa molar promedio en número es de 49.600 g/mol. Su índice de polidispersidad es de 1,51. Su grado de polimerización promedio en número (DP_n) es de 167. La masa molar promedio en número y el índice de polidispersidad se miden mediante cromatografía de exclusión estérica usando una calibración de poliestireno.
- ✓ Copolímero A1-2: Este copolímero comprende 20 % en moles de monómeros que tienen funciones diol. La longitud promedio de la cadena lateral es de 10,8 átomos de carbono. Su masa molar promedio en número es de 59.700 g/mol. Su índice de polidispersidad es de 1,6. Su grado de polimerización promedio en número (DP_n) es de 196. La masa molar promedio en número y el índice de polidispersidad se miden mediante cromatografía de exclusión estérica usando una calibración de poliestireno.
- ✓ Copolímero A1-3: Este copolímero comprende 10 % en moles de monómeros que tienen funciones diol. La longitud promedio de la cadena lateral es de 13,8 átomos de carbono. Su masa molar promedio en número es de 47.800 g/mol. Su índice de polidispersidad es de 1,3. Su grado de polimerización promedio en número (DP_n) es de 198. La masa molar promedio en número y el índice de polidispersidad se miden mediante cromatografía de exclusión estérica usando una calibración de poliestireno.

- 5 ✓ Copolímero A1-4: Este copolímero comprende 10 % en moles de monómeros que tienen funciones diol. La longitud promedio de la cadena lateral es de 13,8 átomos de carbono. Su masa molar promedio en número es de 97.100 g/mol. Su índice de polidispersidad es de 3,11. Su grado de polimerización promedio en número (DPn) es de 228. La masa molar promedio en número y el índice de polidispersidad se miden mediante cromatografía de exclusión estérica usando una calibración de poliestireno.

Los copolímeros A1-1, A1-2, A1-3 y A1-4 se obtienen según uno de los protocolos descritos en el párrafo 1.

Compuesto A2:

El Compuesto A2-1 es el diéster borónico obtenido según el protocolo descrito en el párrafo 2.1.

10 **Aceite base lubricante**

El aceite base lubricante utilizado en las composiciones que se probarán es un aceite del grupo III de la clasificación API, comercializado por SK con el nombre Yubase 4. Presenta las siguientes características:

- su viscosidad cinemática a 40 °C medida según la norma ASTM D445 es de 19,57 cSt;
- su viscosidad cinemática medida a 100 °C según la norma ASTM D445 es de 4,23 cSt;
- 15 - su índice de viscosidad medido según la norma ASTM D2270 es de 122;
- su volatilidad Noack en porcentaje en peso, medida según la norma DIN 51581 es de 14,5;
- su punto de inflamación (*flash point* en inglés) en grados Celsius medido según la norma ASTM D92 es de 230 °C;
- su punto de fluidez (para *point* en inglés) en grados Celsius medido según la norma ASTM D97 es de -15 °C.

20 **La composición A (no conforme con la invención)** se usa como referencia.

Contiene una solución al 4,2 % másica de un polímero de polimetacrilato en un aceite base lubricante del grupo III de la clasificación API. El polímero tiene una masa molar promedio en número (Mn) igual a 106.000 g/mol, un índice de polidispersidad (Ip) igual a 3,06, un grado de polimerización promedio en número de 466 y la longitud promedio de las cadenas colgantes es de 14 átomos de carbono.

25 Este polimetacrilato se utiliza como un aditivo que mejora el índice de viscosidad.

Se introducen 4,95 g de una formulación que tiene una concentración másica del 42 % de este polimetacrilato en un aceite base del grupo III y 44,6 g de aceite base del grupo III en un matraz. La solución así obtenida se mantiene en agitación a 90 °C hasta que el polimetacrilato se disuelve completamente.

Se obtiene una solución al 4,2 % másica de este polimetacrilato.

30 La **Composición B-1** (fuera de la invención) se obtiene de la siguiente manera:

Se introducen en un matraz 4,14 g de copolímero de polidiol A1-1 y 37,2 g de aceite base del grupo III. La solución así obtenida se mantiene en agitación a 90 °C hasta que el polidiol se disuelve completamente.

Se obtiene una solución al 10 % másica de copolímero de polidiol A1-1.

La **Composición C-1** (según la invención) se obtiene de la siguiente manera:

35 8 g de la solución al 10 % másica de copolímero de polidiol A1-1 en aceite base del grupo III preparada previamente se introduce en un matraz. Se añaden 55,8 mg de diéster borónico A2-1 a esta solución. La solución así obtenida se mantiene en agitación a 90 °C hasta que el diéster borónico se disuelve completamente.

Se obtiene una solución al 10 % másica de copolímero de polidiol A1-1 y 20 % molar de diéster borónico A2-1 en relación con las funciones diol del copolímero de polidiol A1-1.

40 La **Composición D-1** (según la invención) se obtiene de la siguiente manera:

8 g de la solución al 10 % másica de copolímero de polidiol A1-1 en aceite base del grupo III preparada previamente se introducen en un matraz. Se añaden 223 mg de diéster borónico A2-1 a esta solución. La solución así obtenida se mantiene en agitación a 90 °C hasta que el diéster borónico se disuelve completamente.

45 Se obtiene una solución al 10 % másica de copolímero de polidiol A1-1 y 80 % molar de diéster borónico A2-1 en relación con las funciones diol del copolímero de polidiol A1-1.

La **Composición B-2** (no conforme con la invención) se obtiene de la siguiente manera:

Se introducen en un matraz 6,52 g de copolímero de polidiol A1-2 y 58,7 g de base de aceite del grupo III. La solución así obtenida se mantiene en agitación a 90 °C hasta que el polidiol se disuelve completamente.

Se obtiene una solución al 10 % másico de copolímero de polidíol A1-2.

La **Composición C-2** (según la invención) se obtiene de la siguiente manera:

5 8 g de la solución al 10 % másico de copolímero de polidíol A1-2 en aceite base del grupo III preparada previamente se introducen en un matraz. Se añaden 65,4 mg de diéster borónico A2-1 a esta solución. La solución así obtenida se mantiene en agitación a 90 °C hasta que el diéster borónico se disuelve completamente.

Se obtiene una solución al 10 % másico de copolímero de polidíol A1-2 y 20 % molar de diéster borónico A2-1 en relación con las funciones diol del copolímero de polidíol A1-2.

La **Composición D-2** (según la invención) se obtiene de la siguiente manera:

10 8 g de la solución al 10 % másico de copolímero de polidíol A1-2 en aceite base del grupo III preparada previamente se introducen en un matraz. Se añaden 262 mg de diéster borónico A2-1 a esta solución. La solución así obtenida se mantiene en agitación a 90 °C hasta que el diéster borónico se disuelve completamente.

Se obtiene una solución al 10 % másico de copolímero de polidíol A1-2 y 80 % molar de diéster borónico A2-1 en relación con las funciones diol del copolímero de polidíol A1-2.

La **Composición B-3** (no conforme con la invención) se obtiene de la siguiente manera:

15 7,24 g de copolímero de polidíol A1-3 y 65,2 g de aceite base del grupo III se introducen en un matraz. La solución así obtenida se mantiene en agitación a 90 °C hasta que el polidíol se disuelve completamente.

Se obtiene una solución al 10 % másico de copolímero de polidíol A1-3.

La **Composición C-3** (según la invención) se obtiene de la siguiente manera:

20 8 g de la solución al 10 % másico de copolímero de polidíol A1-3 en aceite base del grupo III preparada previamente se introducen en un matraz. Se añaden 28,2 mg de diéster borónico A2-1 a esta solución. La solución así obtenida se mantiene en agitación a 90 °C hasta que el diéster borónico se disuelve completamente.

Se obtiene una solución al 10 % másico de copolímero de polidíol A1-3 y 20 % molar de diéster borónico A2-1 en relación con las funciones diol del copolímero de polidíol A1-3.

La **Composición B-4** (no conforme con la invención) se obtiene de la siguiente manera:

25 Se introducen en un matraz 4,99 g de copolímero de polidíol A1-4 y 44,4 g de aceite base del grupo III. La solución así obtenida se mantiene en agitación a 90 °C hasta que el polidíol se disuelve completamente.

Se obtiene una solución al 10 % másico de copolímero de polidíol A1-4.

La **Composición C-4** (según la invención) se obtiene de la siguiente manera:

30 Se introducen en un matraz 6,01 g de la solución al 10 % másico de copolímero de polidíol A1-4 en el aceite base del grupo III preparada previamente. Se añaden 18,6 mg de diéster borónico A2-1 a esta solución. La solución así obtenida se mantiene en agitación a 90 °C hasta que el diéster borónico se disuelve completamente.

Se obtiene una solución al 10 % másico de copolímero de polidíol A1-4 y 20 % molar de diéster borónico A2-1 en relación con las funciones diol del copolímero de polidíol A1-4.

La **Composición D-4** (según la invención) se obtiene de la siguiente manera:

35 Se introducen en un matraz 6,03 g de la solución al 10 % másico de copolímero de polidíol A1-4 en el aceite base del grupo III preparada previamente. Se añaden 74,7 mg de diéster borónico A2-1 a esta solución. La solución así obtenida se mantiene en agitación a 90 °C hasta que el diéster borónico se disuelve completamente.

Se obtiene una solución al 10 % másico de copolímero de polidíol A1-4 y 80 % molar de diéster borónico A2-1 en relación con las funciones diol del copolímero de polidíol A1-4.

40 **Resultados obtenidos en reología**

Se ha estudiado el comportamiento reológico de la composición C1-1 para un intervalo de temperatura que varía de 10 °C y 110 °C. Se presentan los resultados en la figura 5. La viscosidad dinámica de la composición C1-1 varía a bajas velocidades de cizallamiento y a temperaturas inferiores a 50 °C. La composición C1-1 se deforma bajo esfuerzo de cizallamiento para temperaturas inferiores a 50 °C.

45 Para temperaturas superiores a 50 °C, la viscosidad dinámica de la composición C1-1 varía muy ligeramente o no varía a bajas velocidades de cizallamiento. La composición C1-1 ya no se deforma bajo el esfuerzo de cizallamiento

a estas temperaturas.

La viscosidad relativa de las composiciones A, B-1, C-1, D-1, B-2, C-2, D-2, B-3, C-3, D-3, B-4, C-4, D-4 ha sido estudiada. La evolución de la viscosidad relativa de estas composiciones se ilustra en las figuras 6A-6D. Al comparar los resultados obtenidos, se observa que ciertos parámetros influyen en la viscosidad relativa de las composiciones.

5 ❖ **La influencia de L_c (longitud promedio de la cadena lateral colgante)**

Los copolímeros de polidíoles A1-1 y A1-2 tienen el mismo porcentaje de monómero de diol (M1) por cadena, masas molares comparables, pero una longitud promedio de las cadenas de alquilo de monómeros diferentes ($L_c = 13,8$ y $L_c = 10,8$ respectivamente).

10 La evolución de la viscosidad relativa en función de la temperatura para las soluciones formuladas a partir de estos polímeros (Figura 6A y 6B) indica que la longitud promedio de las cadenas alquílicas de los monómeros que constituyen el copolímero de polidíol desempeña un papel en las propiedades reológicas de las formulaciones.

❖ **La influencia del porcentaje molar del monómero diol (% diol)**

15 Los copolímeros de polidíoles A1-1 y A1-3 tienen la misma longitud promedio de las cadenas alquílicas (L_c), masas molares comparables pero un porcentaje de monómero diol (M1) por cadena esquelética diferente (20 % y 10 % respectivamente).

La evolución de la viscosidad relativa en función de la temperatura para las soluciones formuladas a partir de estos polímeros (Figura 6A y 6C) indica que el porcentaje de monómero de diol por cadena esquelética desempeña un papel en las propiedades reológicas de las formulaciones.

❖ **La influencia de las masas molares (DP_n)**

20 Los polidíoles A1-3 y A1-4 tienen el mismo porcentaje de monómero de diol (M1) por cadena, la misma longitud promedio de cadenas alquílicas (L_c) pero masas molares esencialmente diferentes (47800 g/mol y 97100 g/mol respectivamente) y grados de polimerización promedio en número esencialmente diferentes (DP_n de 198 y 228, respectivamente).

25 La evolución de la viscosidad relativa en función de la temperatura para soluciones formuladas a partir de estos polímeros (Figura 6.C y 6.D) indica que la masa molar de los copolímeros de polidíol (M_n) desempeña un papel en las propiedades reológicas de las formulaciones.

○ 3.2: Composiciones a base de copolímeros estadísticos de polidíoles A1 y compuestos A2 de polímero de éster borónico.

▪ Composiciones ensayadas

30 **Copolímeros A1:**

Se prueba un copolímero estadístico de poli (alquil metacrilato-co-alquildiol metacrilato) de la invención. Se trata del siguiente copolímero:

35 ✓ Copolímero A1-1: Este copolímero comprende 20 % molar de monómeros que tienen funciones diol. La longitud promedio de la cadena lateral es de 13,8 átomos de carbono. Su masa molar promedio en número es de 49.600 g/mol. Su índice de polidispersidad es de 1,51. Su grado medio de polimerización promedio en número (DP_n) es de 167. La masa promedio en número y el índice de polidispersidad se miden mediante cromatografía de exclusión estérica usando una calibración de poliestireno.

El copolímero A1-1 se obtiene según uno de los protocolos descritos en el párrafo 1.

Compuesto A2:

40 El compuesto A2-2 es el polímero de éster borónico obtenido según el protocolo descrito en la párrafo 2.2. Este copolímero comprende 4 % molar de monómeros que tienen funciones de éster borónico. La longitud promedio de la cadena lateral es superior a 12 átomos de carbono. Su masa molar promedio en número es de 37.200 g/mol. Su índice de polidispersidad es de 1.24. Su grado de polimerización promedio en número (DP_n) es de 166. La masa molar promedio en número y el índice de polidispersidad se miden mediante cromatografía de exclusión estérica
45 usando una calibración de poliestireno.

Aceite de base lubricante

El aceite de base lubricante utilizado en las composiciones a ensayar es el aceite del grupo III descrito anteriormente en el párrafo 3.1.

La Composición A (no conforme con la invención) se utiliza como referencia y es la misma que la composición A utilizada en el párrafo 3.1.

La **Composición B** (no conforme con la invención) se obtiene de la siguiente manera:

La composición B es la misma composición B-1 utilizada en el párrafo 3.1.

5 La **Composición C** (según la invención) se obtiene de la siguiente manera:

4 g de la solución al 10 % másico de copolímero de polidíol A1-1 en el aceite base del grupo III preparada previamente se introducen en un matraz. A esta solución se le añaden 76,8 mg de polímero de éster borónico A2-2 y 4 g del aceite base de grupo III. La solución así obtenida se mantiene en agitación a 90 °C hasta que el polímero de éster borónico se disuelve completamente.

10 Se obtiene una solución al 5 % másico de copolímero de polidíol A1-1 y 1 % másico de polímero de éster borónico A2-2 en relación con la masa total de la composición.

La **Composición D** (según la invención) se obtiene de la siguiente manera:

15 6 g de la solución de la composición C anterior (es decir, la composición al 5 % másico de copolímero de polidíol A1-1 y 1 % másico de polímero de éster borónico A2-2 en relación con la masa total de la composición) se introducen en un matraz. Se añaden 61,9 mg de polímero de éster borónico A2-2 a esta solución. La solución así obtenida se mantiene en agitación a 90 °C hasta que el polímero de éster borónico se disuelve completamente.

Se obtiene una solución al 5 % másico de copolímero de polidíol A1-1 y 2 % másico de polímero de éster borónico A2-2 en relación con la masa total de la composición.

La **Composición E** (según la invención) se obtiene de la siguiente manera:

20 3 g de la solución al 10 % másico de copolímero de polidíol A1-1 en el aceite base del grupo III preparada previamente se introducen en un matraz. Se añaden a esta solución 176 mg de polímero de éster borónico A2-2 y 3 g del aceite base del grupo III. La solución así obtenida se mantiene en agitación a 90 °C hasta que el polímero de éster borónico se disuelve completamente.

25 Se obtiene una solución al 5 % másico de copolímero de polidíol A1-1 y 3 % en peso de polímero de éster borónico A2-2 en relación con la masa total de la composición.

▪ Resultados obtenidos en reología

30 Se estudió el comportamiento reológico de la composición E para un intervalo de temperatura que varía de 10 °C a 110 °C. Los resultados se presentan en la figura 7. La viscosidad dinámica de la composición E varía a bajas velocidades de cizallamiento y a temperaturas inferiores a 50 °C. La composición E se deforma bajo el esfuerzo de cizallamiento a temperaturas inferiores a 50 °C.

Para temperaturas superiores a 50 °C, la viscosidad dinámica de la composición E varía muy poco o no varía a bajas velocidades de cizallamiento. La composición E ya no se deforma bajo el esfuerzo de cizallamiento a estas temperaturas.

35 Se estudió la viscosidad relativa de las composiciones A, B, C, D y E. La evolución de la viscosidad relativa de estas composiciones se ilustra en la figura 8. Esta figura indica que los sistemas de polidíoles/poli(éster borónico)s permiten compensar significativamente la caída de la viscosidad natural del aceite base en función de la temperatura. Además, el efecto obtenido se puede regular variando las concentraciones másicas de los diversos polímeros en solución en el aceite base III.

La **Composición F** (no conforme con la invención) se obtiene de la siguiente manera:

40 Se añade un polímero de refuerzo de VI (Viscoplex V6.850 vendido por la sociedad Rohmax) al aceite base lubricante descrito anteriormente.

Viscoplex 6.850 comprende 41,8 % de materia activa de un polimetacrilato lineal.

La composición así obtenida tiene las siguientes características; los porcentajes indicados corresponden a porcentajes en peso relativos al peso total de la composición F:

	%
Aceite base lubricante	80,86
Viscoplex V6.850	19,14 (correspondiente al 8 % de material activo de polimetacrilato)

Las viscosidades cinemáticas a 40 °C y a 100 °C se miden para las composiciones E y F según la norma ASTM D445 y el VI (índice de viscosidad) se calcula para estas dos composiciones; los resultados se indican en la tabla I a continuación.

5 Tabla I

	Composición E	Composición F
KV 40 (mm ² /s)	48,16	98,17
KV 100 (mm ² /s)	21,417	23,82
VI	450	274

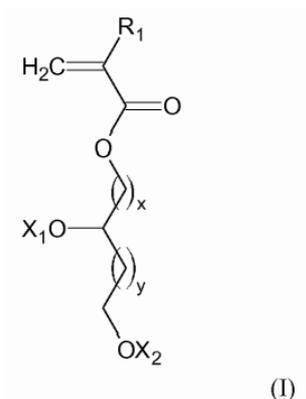
Estos resultados muestran que las composiciones lubricantes según la invención presentan un importante incremento de VI con respecto a una composición lubricante que comprende un polímero de refuerzo de VI convencional.

10 Cabe señalar que este aumento de VI se demuestra sin aumentar el contenido de polímero en la composición lubricante.

REIVINDICACIONES

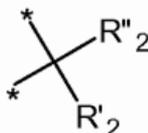
1. Composición resultante de la mezcla de:

- al menos un aceite lubricante,
- al menos un copolímero estadístico A1 y al menos un compuesto A2 que comprende al menos dos funciones de éster borónico; pudiendo el compuesto A2 asociar y establecer enlaces covalentes de tipo éster borónico con el copolímero estadístico A1 de manera termorreversible;
 - el copolímero estadístico A1 resultante de la copolimerización:
 - de al menos un primer monómero M1 de fórmula general (I)



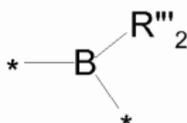
10 en donde:

- R₁ se selecciona del grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃;
- x es un número entero de 2 a 18;
- y es un número entero igual a 0 o 1;
- X₁ y X₂, idénticos o diferentes, se seleccionan del grupo formado por hidrógeno, tetrahidropiraniolo, metiloximetilo, terc-butilo, bencilo, trimetilsililo y t-butil dimetilsililo;
- o bien
- X₁ y X₂ forman con los átomos de oxígeno un puente de la siguiente fórmula



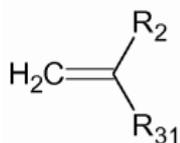
en donde:

- los asteriscos (*) simbolizan los enlaces a los átomos de oxígeno,
- R'₂ y R''₂, idénticos o diferentes, se seleccionan del grupo formado por hidrógeno y un alquilo C₁-C₁₁, preferiblemente metilo;
- o bien
- X₁ y X₂ forman, con los átomos de oxígeno, un éster borónico de la siguiente fórmula



25 en donde:

- los asteriscos (*) simbolizan los enlaces a los átomos de oxígeno,
- R'''₂ se selecciona del grupo formado por un arilo C₆-C₁₈, un aralquilo C₇-C₁₈ y un alquilo C₂-C₁₈, preferiblemente un arilo C₆-C₁₈,
- con al menos un segundo monómero M2 de fórmula general (II-A):



(II-A)

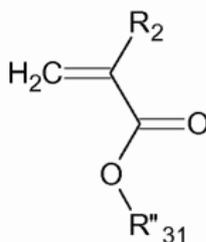
en donde:

- R₂ se selecciona del grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃,
- R₃₁ se selecciona del grupo formado por arilo C₆-C₁₈, arilo C₆-C₁₈ sustituido con un agrupamiento R'₃, -C(O)-O-R'₃, -O-R'₃, -S-R'₃ y -C(O)-N(H)-R'₃, siendo R'₃ un grupo alquilo C₁-C₃₀.

5

2. Composición según la reivindicación 1, en donde el copolímero estadístico A1 resulta de la copolimerización de al menos un monómero M1 con al menos dos monómeros M2 que tienen grupos R₃₁ diferentes.

3. Composición según la reivindicación 2, en donde uno de los monómeros M2 del copolímero estadístico A1 tiene como fórmula general (II-A1):

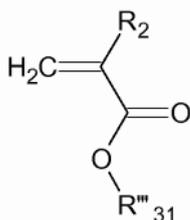


(II-A1)

10

en donde:

- R₂ se selecciona del grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃,
 - R''₃₁ es un grupo alquilo C₁-C₁₄,
- y el otro monómero M2 del copolímero estadístico A1 tiene como fórmula general (II-A2):



(II-A2)

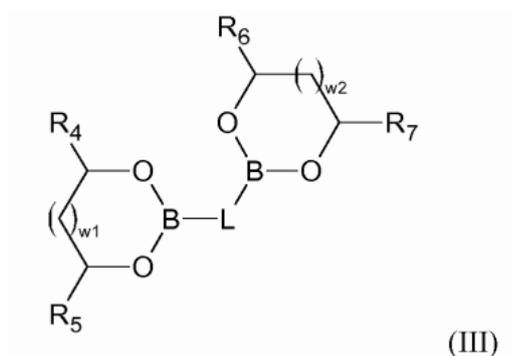
15

en donde:

- R₂ se selecciona del grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃,
- R'''₃₁ es un grupo alquilo C₁₅-C₃₀.

20

4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el compuesto A2 es un compuesto de fórmula (III):

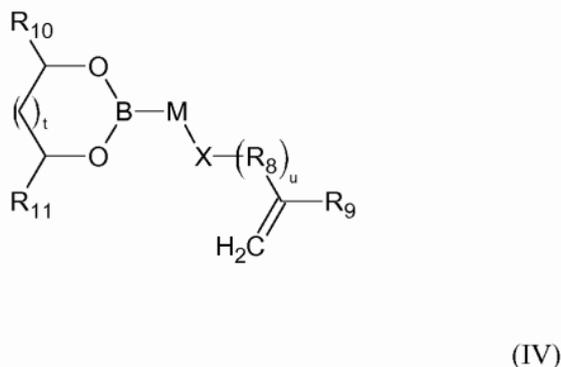


en donde:

- w_1 y w_2 , idénticos o diferentes son números enteros seleccionados entre 0 y 1,
- R_4 , R_5 , R_6 y R_7 , idénticos o diferentes, se seleccionan del grupo formado por hidrógeno y un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, preferiblemente entre 4 y 18 átomos de carbono, preferiblemente entre 6 y 14 átomos de carbono;
- L es un agrupamiento de enlace divalente y se selecciona del grupo formado por arilo C_6-C_{18} , aralquilo C_6-C_{18} y una cadena hidrocarbonada C_2-C_{24} .

5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el compuesto A2 es un copolímero estadístico que resulta de la copolimerización

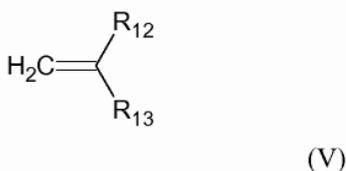
- de al menos un monómero M3 de fórmula (IV):



en donde:

- t es un número entero igual a 0 o 1;
- u es un número entero igual a 0 o 1;
- M y R_8 son agrupamientos de enlace divalente, idénticos o diferentes, seleccionados del grupo formado por un arilo C_6-C_{18} , un aralquilo C_7-C_{24} y un alquilo C_2-C_{24} , preferiblemente un arilo C_6-C_{18} ;
- X es una función seleccionada del grupo formado por $-O-C(O)-$, $-C(O)-O-$, $-C(O)-N(H)-$, $-N(H)-C(O)-$, $-S-$, $-N(H)-$, $-N(R'_4)-$ y $-O-$, siendo R'_4 una cadena hidrocarbonada que comprende de 1 a 15 átomos de carbono;
- R_9 se selecciona del grupo formado por $-H$, $-CH_3$ y $-CH_2-CH_3$;
- R_{10} y R_{11} , idénticos o diferentes, se seleccionan del grupo formado por hidrógeno y una cadena hidrocarbonada que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, preferiblemente entre 4 y 18 átomos de carbono, preferiblemente entre 6 y 14 átomos de carbono,

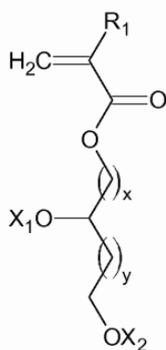
- con al menos un segundo monómero M4 de fórmula general (V):



en donde:

- R₁₂ se selecciona del grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃;
- R₁₃ se selecciona del grupo formado por un arilo C₆-C₁₈, un arilo C₆-C₁₈ sustituido con un agrupamiento R'₁₃, -C(O)-O-R'₁₃, -O-R'₁₃, -S-R'₁₃ y -C(O)-N(H)-R'₁₃, siendo R'₁₃ un grupo alquilo C₁-C₂₅.

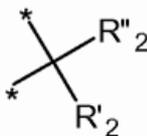
- 5 6. Composición según la reivindicación 5, en donde la cadena formada por encadenamiento de los grupos R₁₀; M, X y (R₈)_u con u igual a 0 o 1 del monómero de fórmula general (IV) presenta un número total de átomos de carbono comprendido entre 8 y 38, preferiblemente entre 10 y 26.
7. Composición según una de las reivindicaciones 5 a 6, en donde las cadenas laterales del copolímero A2 tienen una longitud promedio superior a 8 átomos de carbono, preferiblemente de 11 a 16 átomos de carbono.
- 10 8. Composición según una de las reivindicaciones 5 a 7, en donde el copolímero estadístico A2 tiene un porcentaje molar de monómero de fórmula (IV) en dicho copolímero que varía de 0,25 a 20 %, preferiblemente de 1 a 10 % y/o un grado de polimerización promedio en número que varía de 50 a 1500, preferiblemente de 80 a 800.
9. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 8, en donde las cadenas laterales del copolímero estadístico A1 tienen una longitud promedio que varía de 8 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 9 a 15 átomos de carbono.
- 15 10. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el copolímero estadístico A1 tiene un porcentaje molar de monómero M1 de fórmula (I) que varía en dicho copolímero de 1 a 30 %, preferiblemente de 5 a 25 %, más preferiblemente de 9 a 21 %, y/o un grado de polimerización promedio que varía de 100 a 2000, preferiblemente de 150 a 1000.
- 20 11. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el aceite lubricante se selecciona de los aceites del grupo I, grupo II, grupo III, grupo IV, grupo V de la clasificación API y una de sus mezclas.
12. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende además un aditivo funcional seleccionado del grupo formado por detergentes, aditivos antidesgaste, aditivos de la presión extrema, antioxidantes adicionales, polímeros que mejoran el índice de viscosidad, mejoradores de punto de fluidez, antiespumantes, aditivos anticorrosión, espesantes, dispersantes, modificadores de la fricción y sus mezclas.
- 25 13. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 12, en donde la relación másica entre el copolímero estadístico A1 y el compuesto A2 (relación A1/A2) varía de 0,001 a 100, preferiblemente de 0,05 a 20, incluso más preferiblemente de 0,01 a 10, aún más preferiblemente de 0,2 a 5 o en donde la suma de las masas del copolímero estadístico A1 y del compuesto A2 varía de 0,5 a 20 % con respecto a la masa total de la composición lubricante y la masa de aceite lubricante varía de 80 % a 99,5 % en relación con la masa total de la composición lubricante.
- 30 14. Uso de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 13 para lubricar una pieza mecánica.
15. Composición madre que resulta de la mezcla de:
- al menos un copolímero estadístico A1;
 - al menos un compuesto A2 que comprende al menos dos funciones de éster borónico, pudiendo el compuesto A2 asociarse y establecer enlaces químicos covalentes de tipo éster borónico con el polímero estadístico A1 de manera termorreversible; y
 - al menos un aditivo funcional seleccionado del grupo formado por detergentes, aditivos antidesgaste, aditivos de presiones extremas, antioxidantes, polímeros que mejoran el índice de viscosidad, mejoradores del punto de fluidez, antiespumantes, espesantes, dispersantes, modificadores de la fricción y sus mezclas;
 - el copolímero estadístico A1 resultante de la copolimerización
 - de al menos un primer monómero M1 de fórmula general (I):



(I)

en donde:

- 5
- R_1 se selecciona del grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃;
 - x es un número entero de 2 a 18;
 - y es un número entero igual a 0 o 1;
 - X_1 y X_2 , idénticos o diferentes, se seleccionan del grupo formado por hidrógeno, tetrahidropiraniolo, metiloximetilo, terc-butilo, bencilo, trimetilsililo y t-butil dimetilsililo;
- o bien
- X_1 y X_2 forman con los átomos de oxígeno un puente de la siguiente fórmula

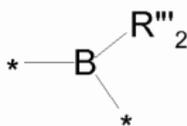


10 en donde:

- los asteriscos (*) simbolizan los enlaces a los átomos de oxígeno,
- R'_2 y R''_2 , idénticos o diferentes, se seleccionan del grupo formado por hidrógeno y un alquilo C₁-C₁₁, preferiblemente metilo;

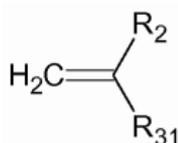
o bien

15 - X_1 y X_2 forman, con los átomos de oxígeno, un éster borónico de la siguiente fórmula



en donde:

- 20
- los asteriscos (*) simbolizan los enlaces a los átomos de oxígeno,
 - R'''_2 se selecciona del grupo formado por un arilo C₆-C₁₈, un aralquilo C₇-C₁₈ y un alquilo C₂-C₁₈, preferiblemente un arilo C₆-C₁₈,
 - con al menos un segundo monómero M2 de fórmula general (II-A):



(II-A)

en donde:

- 25
- R_2 se selecciona del grupo formado por -H, -CH₃ y -CH₂-CH₃,
 - R_{31} se selecciona del grupo formado por arilo C₆-C₁₈, arilo C₆-C₁₈ sustituido con un agrupamiento R'_3 , -C(O)-O- R'_3 , -O- R'_3 , -S- R'_3 y -C(O)-N(H)- R'_3 , siendo R'_3 un grupo alquilo C₁-C₃₀.

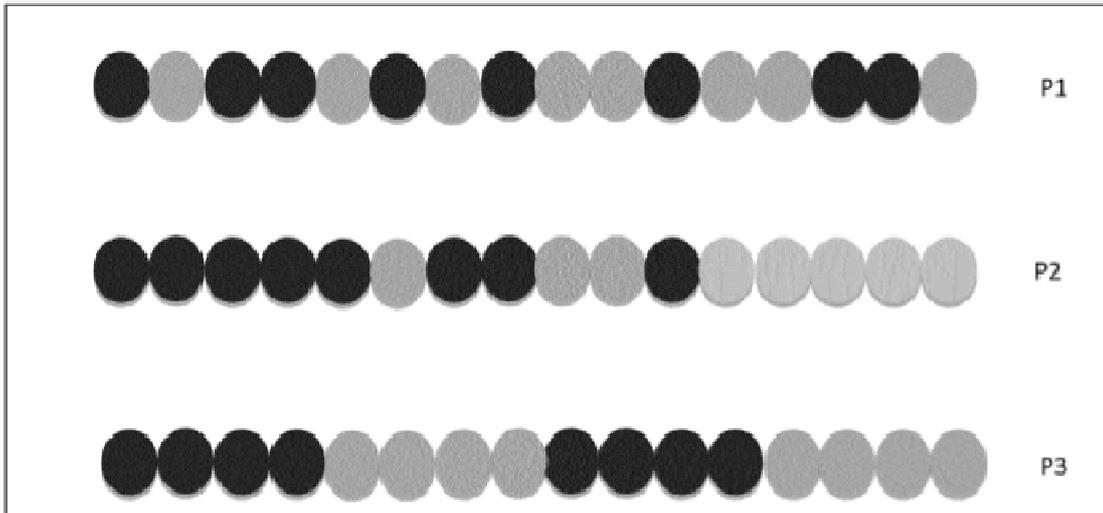


Figura 1

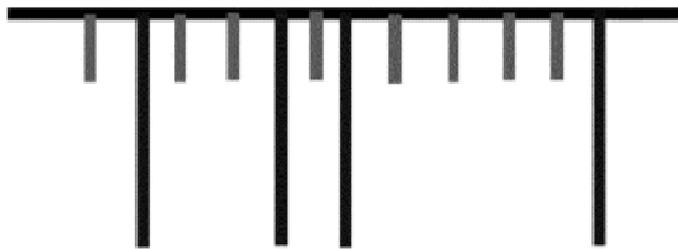


Figura 2

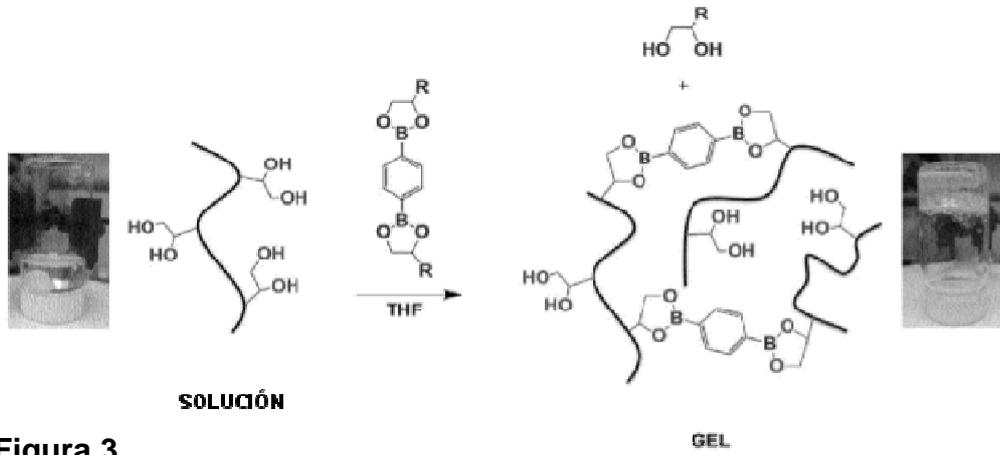


Figura 3

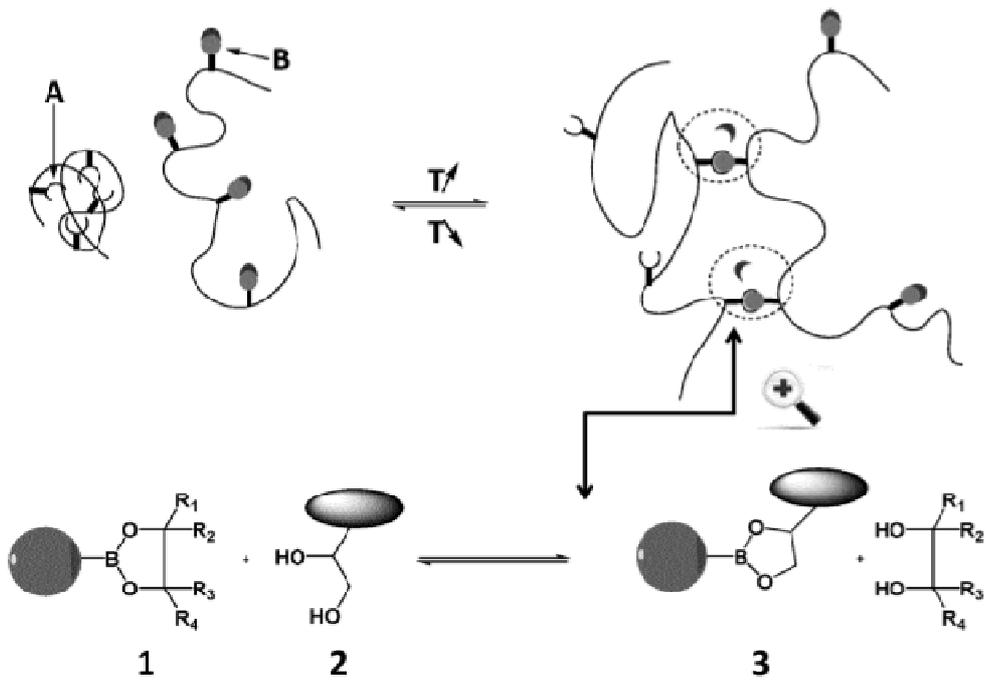


Figura 4

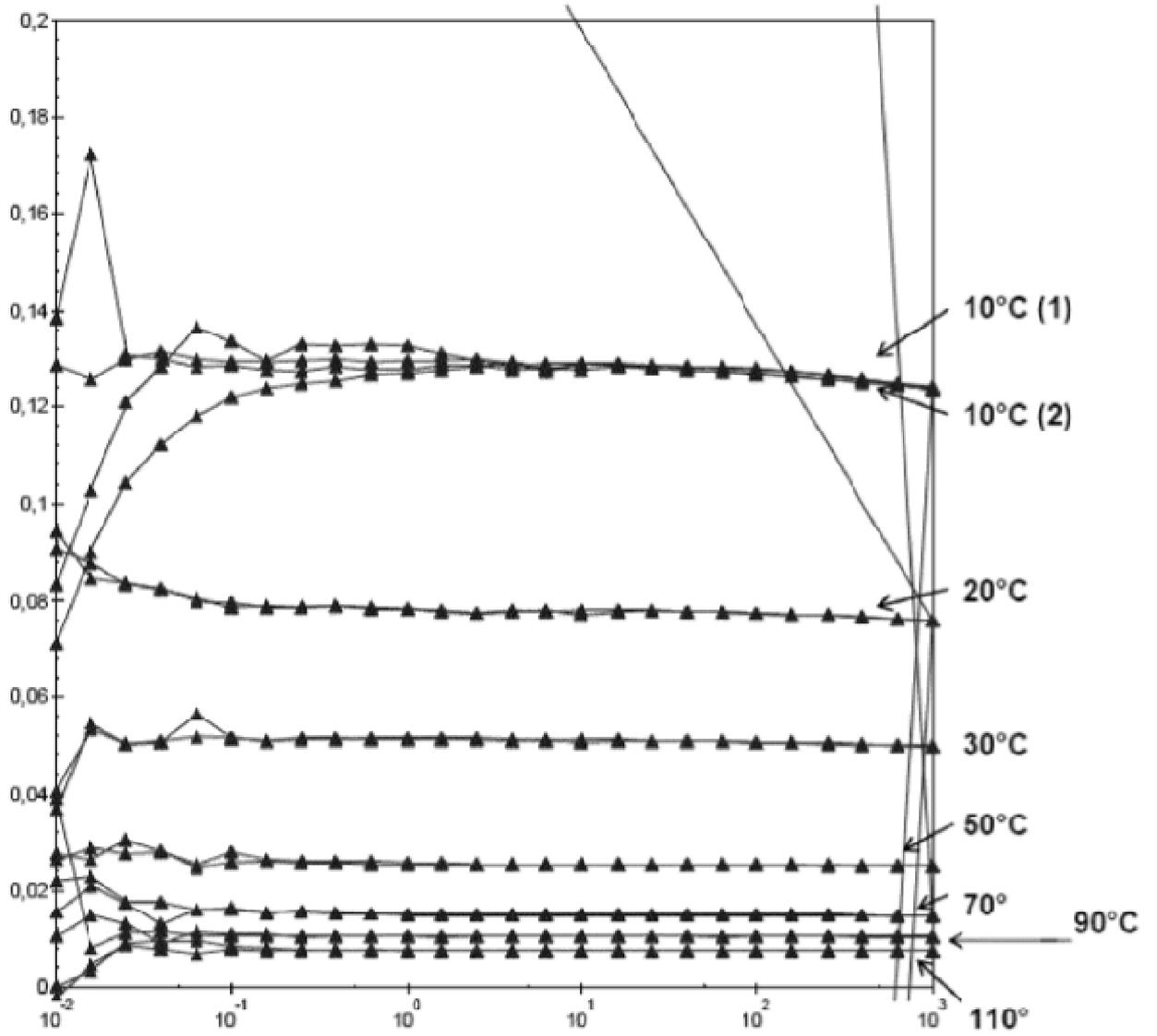


Figura 5

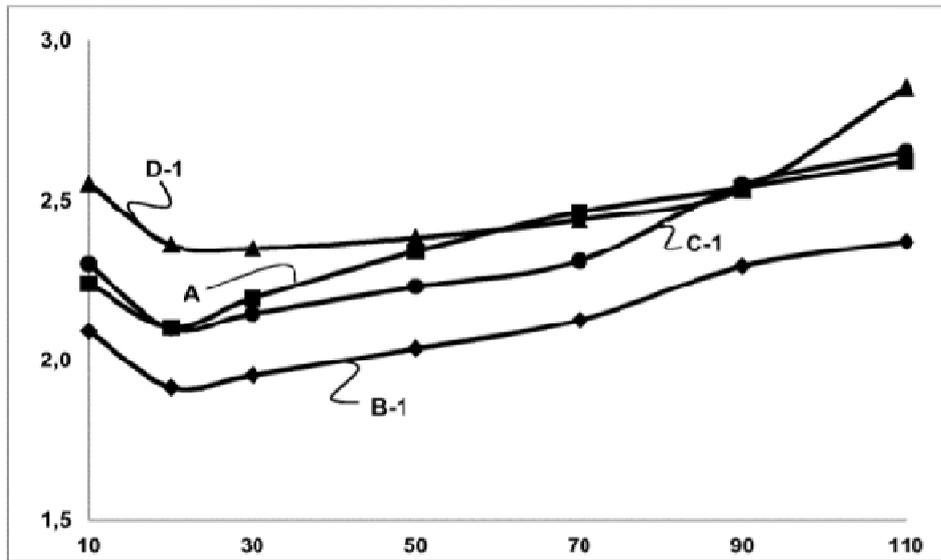


Figura 6A

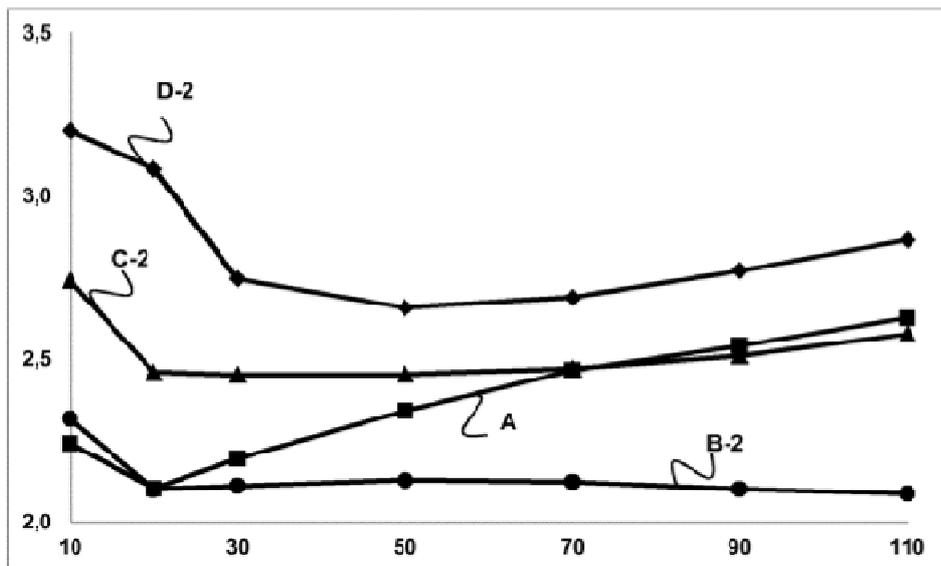


Figura 6B

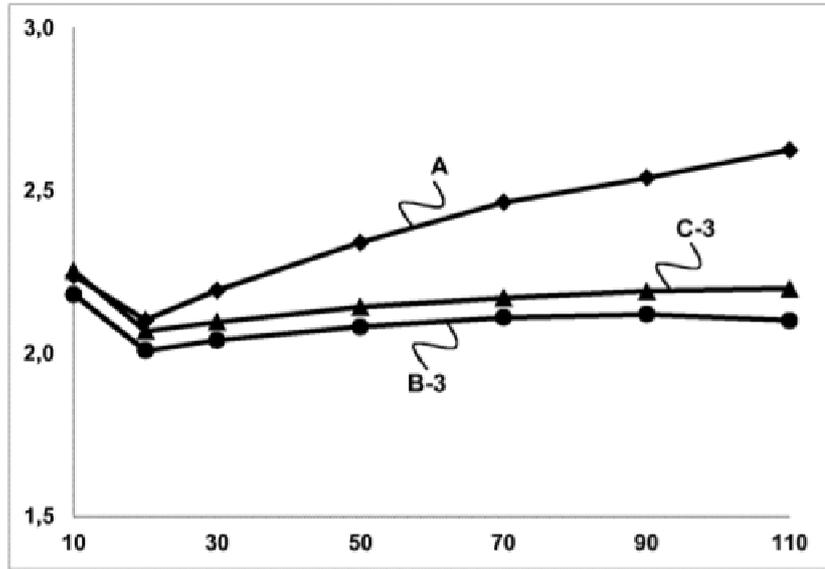


Figura 6C

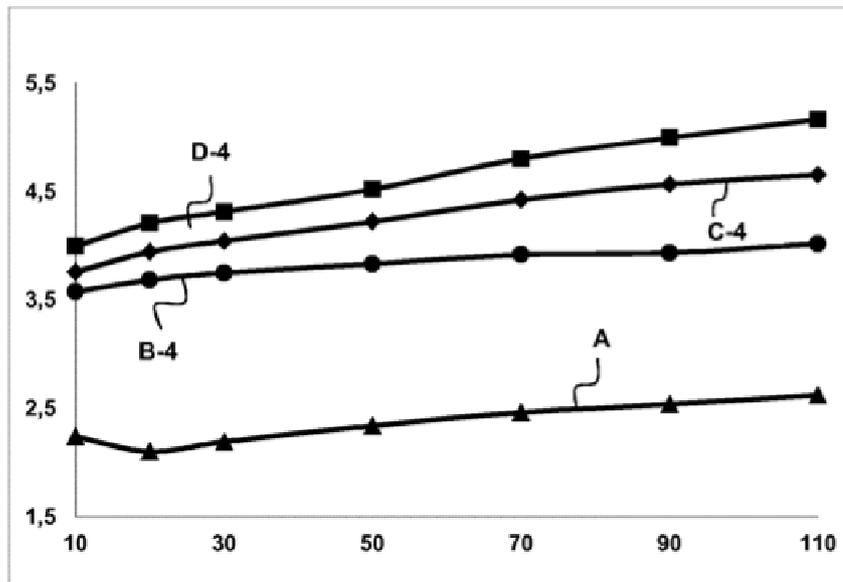
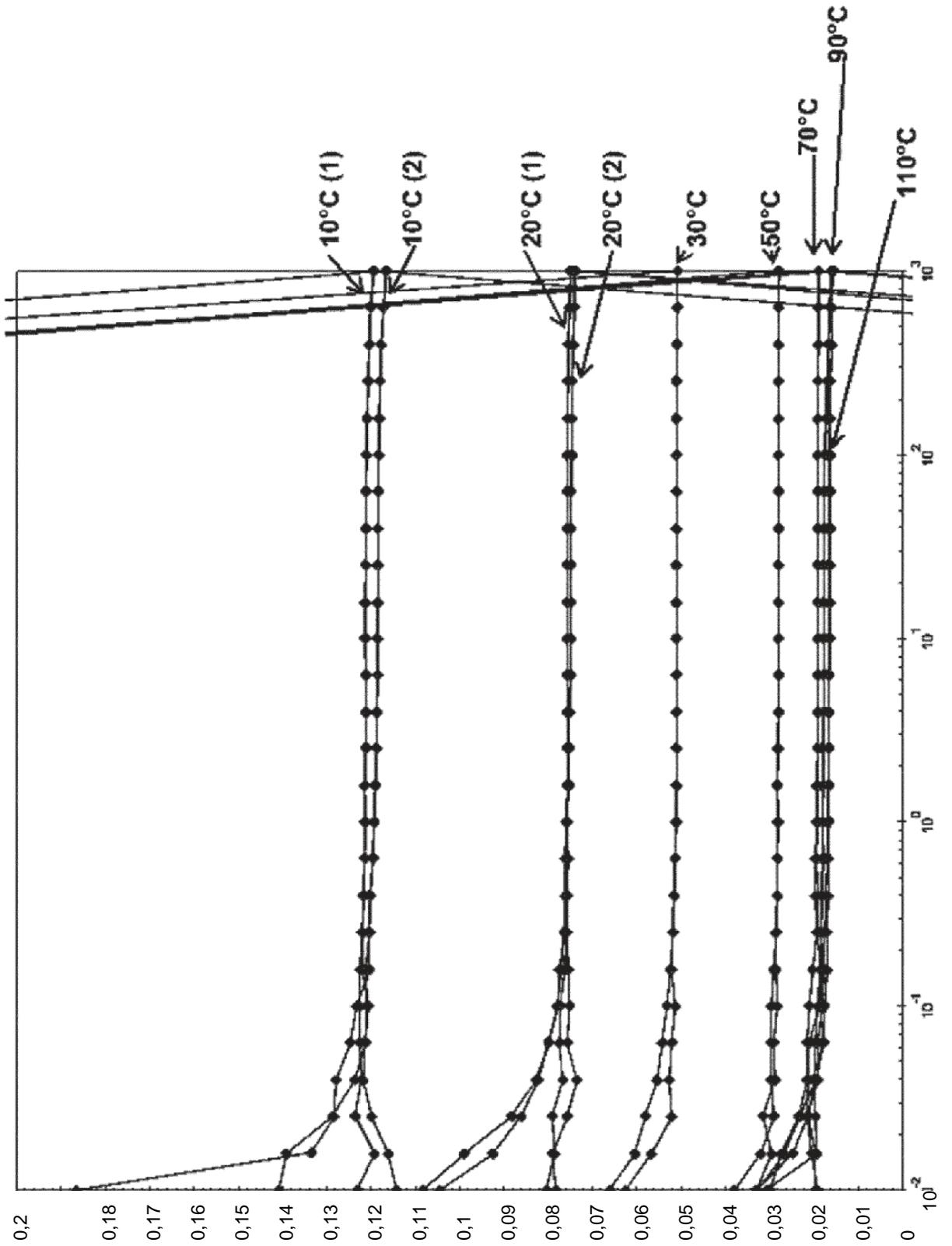


Figura 6D

Figura 7



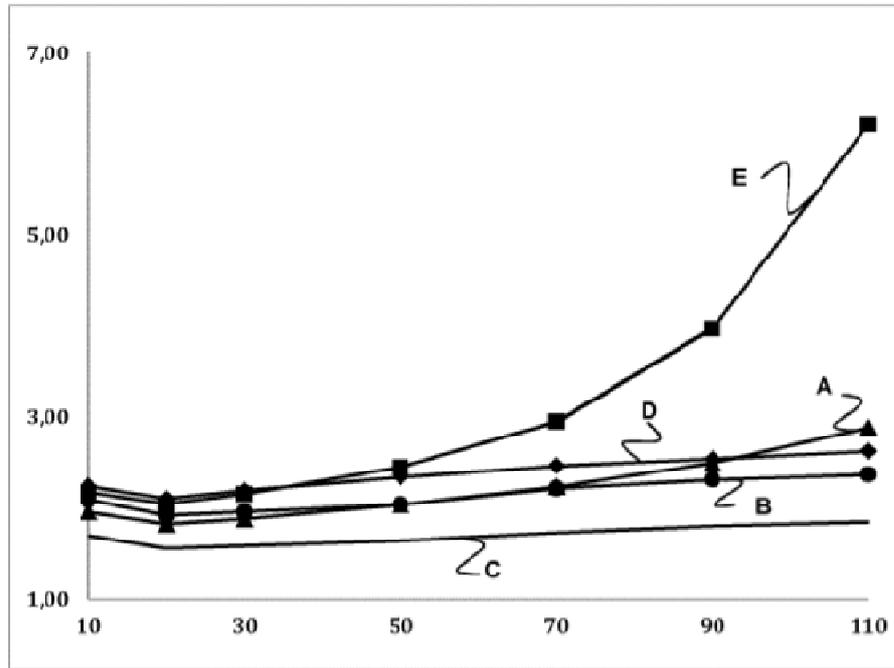


Figura 8

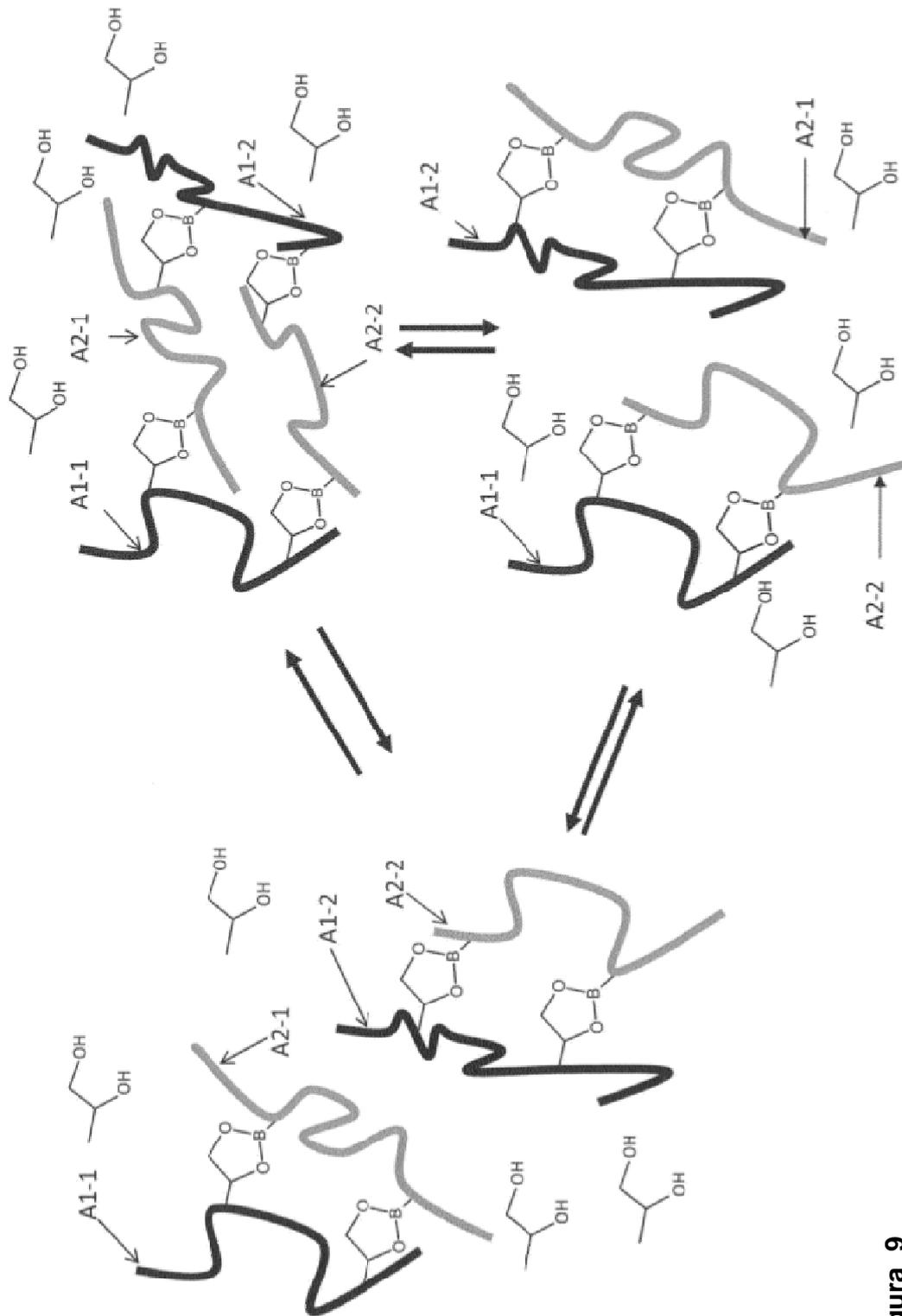


Figure 9