



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 112017015040-9 A2



* B R 1 1 2 0 1 7 0 1 5 0 4 0 A 2 *

(22) Data do Depósito: 11/01/2016

(43) Data da Publicação Nacional: 19/11/2019

(54) Título: COMPOSIÇÕES DE ADITIVOS TERMOASSOCIATIVOS COM ASSOCIAÇÃO CONTROLADA E COMPOSIÇÕES LUBRIFICANTES QUE AS CONTÊM

(51) Int. Cl.: C10M 161/00; C10N 30/02.

(30) Prioridade Unionista: 15/01/2015 FR 15 50328.

(71) Depositante(es): ECOLE SUPERIEURE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE INDUSTRIELLES DE LA VILLE DE PARIS (ESPCI); CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS); TOTAL MARKETING SERVICES.

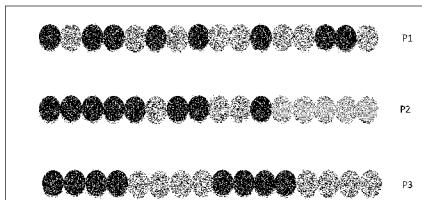
(72) Inventor(es): RENAUD NICOLAY; THI HANG NGA NGUYEN; RAPHAELE IOVINE; GREGORY DESCROIX.

(86) Pedido PCT: PCT EP2016050400 de 11/01/2016

(87) Publicação PCT: WO 2016/113229 de 21/07/2016

(85) Data da Fase Nacional: 13/07/2017

(57) Resumo: A presente invenção se refere a novas composições de aditivos que resultam da mistura de pelo menos dois copolímeros termoassociativos e permutáveis e de pelo menos um composto que permite controlar a associação desses dois copolímeros. A invenção se refere também a uma composição lubrificante que resulta da mistura de pelo menos um óleo de base lubrificante, de pelo menos dois copolímeros termoassociativos e permutáveis e de pelo menos um composto que permite controlar a associação desses dois copolímeros. A presente invenção se refere também a um processo para modular a viscosidade de uma composição lubrificante que resulta da mistura de pelo menos um óleo de base lubrificante, de pelo menos dois copolímeros termoassociativos e permutáveis; assim como à utilização de um composto diol para modular a viscosidade de uma composição lubrificante.



**"COMPOSIÇÕES DE ADITIVOS TERMOASSOCIATIVOS COM ASSOCIAÇÃO
CONTROLADA E COMPOSIÇÕES LUBRIFICANTES QUE AS CONTÊM"**

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção se refere a novas composições de aditivos que resultam da mistura de pelo menos dois copolímeros termoassociativos e permutáveis e de pelo menos um composto que permite controlar a associação desses dois copolímeros.

[002] A invenção também se refere a uma composição lubrificante que resulta da mistura de pelo menos um óleo de base lubrificante, de pelo menos dois copolímeros termoassociativos e permutáveis e de pelo menos um composto que permite controlar a associação desses dois copolímeros.

[003] A presente invenção se refere também a um processo para modular a viscosidade de uma composição lubrificante que resulta da mistura de pelo menos um óleo de base lubrificante, de pelo menos dois copolímeros termoassociativos e permutáveis; assim como à utilização de um composto diol para modular a viscosidade de uma composição lubrificante.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[004] Os polímeros de altos pesos moleculares são amplamente utilizados para aumentar a viscosidade de soluções em numerosos campos, tais como a indústria do petróleo, do papel, do tratamento da água, a indústria mineira, cós cosméticos, do têxtil, e de maneira geral em todas as técnicas industriais que utilizam soluções espessadas.

[005] Ora, esses polímeros de altos pesos moleculares apresentam o inconveniente de ter uma baixa resistência ao cisalhamento permanente em relação aos mesmos polímeros de tamanhos menores. Essas tensões de cisalhamento sobre os polímeros de altos pesos moleculares provocam cortes ao nível das cadeias macromoleculares. O polímero assim degradado possui propriedades espessantes diminuídas, e a viscosidade das soluções que o contém cai de maneira irreversível. Por outro lado, esses polímeros não permitem modular o espessamento da composição na qual eles são adicionados em função da temperatura de utilização da composição.

[006] A requerente se fixou como objetivo a formulação de novas composições de aditivos que sejam mais estáveis no cisalhamento em relação aos compostos da arte anterior e das quais é possível adaptar o comportamento reológico em função da utilização da composição na qual esses aditivos são adicionados.

[007] Esse objetivo é atingido graças à combinação de aditivos associativos e permutáveis de maneira termorreversível e de um agente que permite controlar a associação e a dissociação desses aditivos. Os copolímeros associados (potencialmente reticulados) e permutáveis apresentam a vantagem de ser mais estáveis nas tensões de cisalhamento. Essa característica resulta da utilização combinada de dois compostos especiais, um copolímero aleatório que porta funções dióis e um composto que comprehende pelo menos duas funções ésteres borônicos.

[008] São conhecidos pelo documento WO2013147795 polímeros dos quais pelo menos um monômero comprehende funções ésteres borônicos. Esses polímeros são utilizados para a fabricação de aparelhos eletrônicos, notadamente para os aparelhos dos quais se deseja obter uma interface usuário flexível. Esses polímeros são também utilizados como intermediários de síntese. Eles permitem funcionalizar os polímeros por acoplamento com grupamentos luminescentes, grupamentos transportadores de elétrons, etc. O acoplamento desses grupamentos é efetuado por reações clássicas de química orgânica, que fazem intervir o átomo de boro, como por exemplo ao acoplamento de Suzuki. No entanto, nenhuma outra utilização desses polímeros, nem uma associação com outros compostos é considerada.

[009] A composição de aditivos de acordo com a invenção apresenta numerosas vantagens. Ela permite aumentar a viscosidade de soluções, notadamente de soluções hidrofóbicas, que as comprehendem em relação às composições de aditivos da arte anterior. Os aditivos da composição da invenção têm um comportamento invertido com respeito a uma modificação da temperatura em relação ao comportamento da solução e dos aditivos reológicos de tipo polímero da arte anterior. Ela permite também adaptar o aumento de viscosidade e o comportamento reológico dessas soluções em função da temperatura de utilização das mesmas.

[010] A requerente também se fixou como objetivo a formulação de novas composições lubrificantes que permitem reduzir a fricção entre duas peças mecânicas por ocasião de uma utilização a frio e por ocasião de uma utilização a quente.

[011] As composições utilizadas para a lubrificação de peças mecânicas são geralmente constituídas por um óleo de base e por aditivos. O óleo de base, notadamente de origem de petróleo ou sintética, apresenta variações de viscosidade quando se faz a temperatura variar.

[012] De fato, quando a temperatura de um óleo de base aumenta, sua viscosidade diminui e quando a temperatura do óleo de base diminui, sua viscosidade aumenta. Ora, a espessura do filme protetor é proporcional à viscosidade, e, portanto, depende também da temperatura. Uma composição apresenta boas propriedades lubrificantes se a espessura do filme protetor permanece substancialmente constante quaisquer que sejam as condições e o tempo de duração de utilização do lubrificante.

[013] Em um motor a combustão interna, uma composição lubrificante pode ser submetida a mudanças de temperatura externas ou internas. As mudanças de temperatura externas são devidas às variações de temperatura do ar ambiente, tais como as variações de temperatura entre o verão e o inverno por exemplo. As mudanças de temperatura internas resultam da utilização do motor. A temperatura do motor é mais baixa por ocasião de sua fase de partida, notadamente por tempo frio, do que por ocasião de uma utilização prolongada. Uma composição lubrificante viscosa demais na temperatura de partida pode prejudicar o movimento das peças móveis e impedir assim que o motor gire suficientemente rápido. Uma composição lubrificante deve também ser por um lado suficientemente fluida para poder atingir rapidamente os mancais e impedir o desgaste desses últimos e por outro lado, suficientemente espessa para assegurar uma boa proteção do motor quando esse último atinge sua temperatura de serviço.

[014] Existe, portanto, uma necessidade de dispor de uma composição lubrificante que possua ao mesmo tempo boas propriedades de lubrificação para as

fases de partida de um motor e para as fases de funcionamento do motor em sua temperatura de serviço.

[015] É conhecido acrescentar aditivos que melhoram a viscosidade de uma composição lubrificante. Os aditivos que melhoram a viscosidade (ou aditivos que melhoram o índice de viscosidade) atualmente utilizados são polímeros tais como as polialfa-olefinas, os polimetacrilatos de metila, os copolímeros que resultam da polimerização de um monômero etilênico e de uma alfa-olefina. Esses polímeros são de altos pesos moleculares. Em geral, a contribuição desses polímeros para o controle da viscosidade é ainda maior quanto maior for o peso molecular dos mesmos.

[016] No entanto, os polímeros de altos pesos moleculares apresentam o inconveniente de ter uma baixa resistência ao cisalhamento permanente em relação aos mesmos polímeros de mesma natureza, mas de tamanhos menores. Por outro lado, eles espessam as composições lubrificantes qualquer que seja a temperatura de serviço da composição lubrificante, e notadamente em baixa temperatura. As composições lubrificantes da arte anterior que compreendem aditivos que melhoram a viscosidade podem apresentar más propriedades de lubrificação por ocasião das fases de partida de um motor.

[017] A composição lubrificante de acordo com a invenção permite corrigir os inconvenientes precipitados graças à utilização combinada de uma mistura de dois compostos termoassociativos e permutáveis (um copolímero que porta funções diol e um composto que compreende funções éster borônico) e de um composto diol em um óleo lubrificante de base.

[018] De maneira inesperada, a requerente observou que a adição de um composto diol permitia controlar a associação entre um copolímero que porta funções diol e um composto que compreende funções éter borônico. Em baixa temperatura, o copolímero polidiol não é ou é pouco associado com os compostos que compreendem funções éter borônico; esse último reagindo com o composto diol adicionado. Quando a temperatura aumenta, as funções diol do copolímero reagem com as funções éster borônico do composto que as compreendem por uma reação de transesterificação. Os copolímeros aleatórios polidióis e os compostos que

compreendem funções éter borônico se ligam então juntos e podem permutar. De acordo com a funcionalidade polidióis e compostos que compreendem funções éter borônico, assim como de acordo com a composição das misturas, pode se formar um gel no óleo de base. Quando a temperatura diminui de novo, as ligações éster borônico entre os copolímeros aleatórios polidióis e os compostos que as compreendem se rompem; a composição perde seu caráter gelificado se for o caso. As funções éster borônico do composto que as compreendem reagem com o composto diol adicionado. É possível modular a cinética e a janela de temperatura de formação dessas associações, e, portanto, modular o comportamento reológico da composição lubrificante em função da utilização desejada.

[019] É possível, graças às composições da invenção fornecer composições lubrificantes que possuem boas propriedades de lubrificação por ocasião das fases de partida de um motor (fase a frio) e boas propriedades de lubrificação quando o motor funciona em sua temperatura de serviço (fase a quente).

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[020] Assim, a invenção tem como objeto uma composição de aditivos que resulta da mistura de pelo menos:

[021] - um copolímero aleatório polidiol A1,

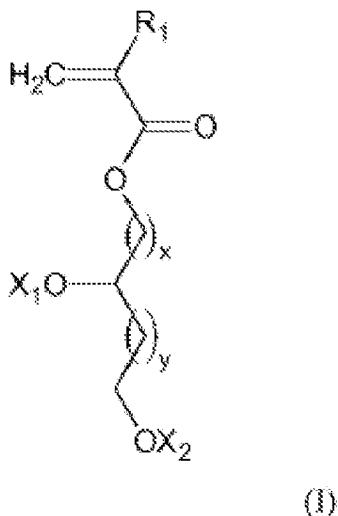
[022] - um copolímero aleatório A2 que compreende pelo menos duas funções ésteres borônicos e que pode se associar com o dito copolímero aleatório polidiol A1 por pelo menos uma reação de transesterificação,

[023] - um composto exógeno A4 escolhido entre os 1,2-dióis e os 1,3-dióis.

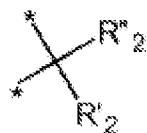
[024] De acordo com um modo de realização da invenção, a porcentagem molar de composto exógeno A4, na composição de aditivos, em relação às funções éster borônico do polímero copolímero aleatório A2 vai de 0,025 a 5000 %, de preferência vai de 0,1 % a 1000 %, de maneira ainda mais preferida de 0,5 % a 500 %, de maneira ainda mais preferida de 1 % a 150 %.

[025] De acordo com um modo de realização da invenção, o copolímero aleatório A1 resulta da copolimerização:

[026] de pelo menos um primeiro monômero M1 de fórmula geral (I)



- [027] na qual:
- [028] - R_1 é escolhido entre o grupo formado por $-H$, $-CH_3$, e $-CH_2-CH_3$;
- [029] - x é um número inteiro que vai de 1 a 18; de preferência de 2 a 18;
- [030] - y é um número inteiro igual a 0 ou 1;
- [031] - X_1 e X_2 , idênticos ou diferentes, são escolhidos entre o grupo formado pelo hidrogênio, pela tetraidropiranila, pela metiloximetila, pela terc-butila, pela benzila, pela trimetilsilila e pela t-butila dimetilsilila;
- [032] ou então
- [033] - X_1 e X_2 formam com os átomos de oxigênio uma ponte de fórmula seguinte:

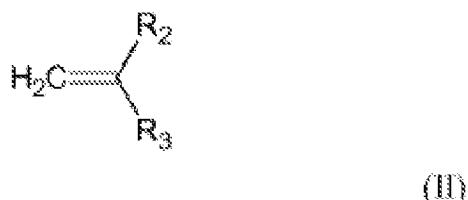


- [034] na qual:
- [035] - as estrelas (*) simbolizam as ligações aos átomos de oxigênio,
- [036] - R'_2 e R''_2 , idênticos ou diferentes, são escolhidos entre o grupo formado pelo hidrogênio, e uma alquila com C_1-C_{11} , de preferência a metila;
- [037] ou então:
- [038] - X_1 e X_2 formam com os átomos de oxigênio um éster borônico de fórmula seguinte:



[039] na qual:

- [040] - as estrelas (*) simbolizam as ligações aos átomos de oxigênio,
- [041] - R''_2 é escolhido entre o grupo formado por uma arila com C₆-C₁₈, uma aralquila com C₇-C₁₈ e uma alquila com C₂-C₁₈, de preferência uma arila com C₆-C₁₈;
- [042] com pelo menos um segundo monômero M2 de fórmula geral (II):

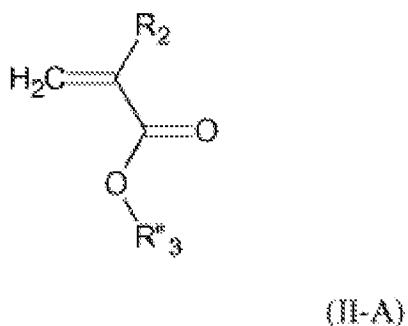


[043] na qual:

- [044] - R_2 é escolhido entre o grupo formado por $-H$, $-CH_3$ e $-CH_2-CH_3$;
- [045] - R_3 é escolhido entre o grupo formado por uma arila com C₆-C₁₈, uma arila com C₆-C₁₈ substituída por um grupamento R'_3 , $-C(O)-O-R'_3$; $-O-R'_3$, $-S-R'_3$ e $-C(O)-N(H)-R'_3$ com R'_3 um grupo alquila com C₁-C₃₀.

[046] De acordo com um modo de realização da invenção, o copolímero aleatório A1 resulta da copolimerização de pelo menos um monômero M1 com pelo menos dois monômeros M2 que têm grupos R_3 diferentes.

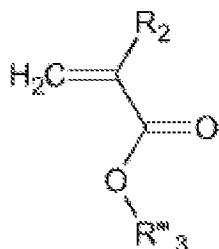
[047] De acordo com um modo de realização da invenção, um dos monômeros M2 do copolímero aleatório A1 tem como fórmula geral (II-A):



[048] na qual:

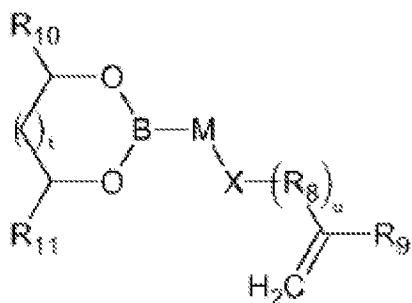
- [049] - R_2 é escolhido entre o grupo formado por $-H$, $-CH_3$ e $-CH_2-CH_3$;

- [050] - R''₃ é um grupo alquila com C₁-C₁₄,
- [051] e o outro monômero M2 do copolímero aleatório A1 tem como fórmula geral (II-B):



(II-B)

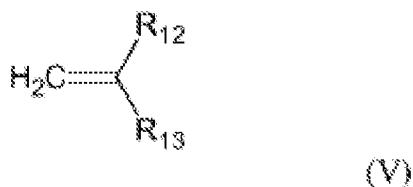
- [052] na qual:
- [053] - R₂ é escolhido entre o grupo formado por -H, -CH₃ e -CH₂-CH₃;
- [054] - R''₃ é um grupo alquila com C₁₅-C₃₀.
- [055] De acordo com um modo de realização da invenção, as cadeias laterais do copolímero aleatório A1 têm um comprimento médio que vai de 8 a 20 átomos de carbono, de preferência de 9 a 15 átomos de carbono.
- [056] De acordo com um modo de realização da invenção, o copolímero aleatório A1 tem uma porcentagem molar de monômero M1 de fórmula (I) no dito copolímero que vai de 1 a 30 %, de preferência de 5 a 25 %, de maneira mais preferida que vai de 9 a 21 %.
- [057] De acordo com um modo de realização da invenção, o copolímero aleatório A2 resulta da copolimerização:
- [058] de pelo menos um monômero M3 de fórmula (IV):



(IV)

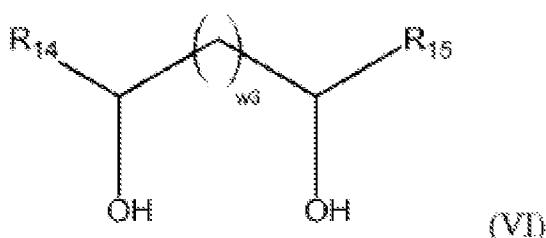
- [059] na qual:

- [060] - t é um número inteiro igual a 0 ou 1;
- [061] - u é um número inteiro igual a 0 ou 1;
- [062] - M e R₈ são grupamentos de ligação divalentes, idênticos ou diferentes, escolhidos entre o grupo formado por uma arila com C₆-C₁₈, uma aralquila com C₇-C₂₄ e uma alquila com C₂-C₂₄, de preferência uma arila com C₆-C₁₈;
- [063] - X é uma função escolhida entre o grupo formado por -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-, -S-, -N(H)-, -N(R'₄)- e -O- com R'₄ uma cadeia de hidrocarboneto que compreende de 1 a 15 átomos de carbono;
- [064] - R₉ é escolhido entre o grupo formado por -H, -CH₃ e -CH₂-CH₃;
- [065] - R₁₀ e R₁₁, idênticos ou diferentes, são escolhidos entre o grupo formado pelo hidrogênio e um grupo hidrocarboneto que tem de 1 a 24 átomos de carbono, de preferência entre 4 e 18 átomos de carbono, de preferência entre 6 e 14 átomos de carbono;
- [066] com pelo menos um segundo monômero M4 de fórmula geral (V):



- [067] na qual:
- [068] - R₁₂ é escolhido entre o grupo formado por -H, -CH₃ e -CH₂-CH₃,
- [069] - R₁₃ é escolhido entre o grupo formado por uma arila com C₆-C₁₈, uma arila com C₆-C₁₈ substituída por um grupamento R'₁₃, -C(O)-O-R'₁₃, -O-R'₁₃, -S-R'₁₃ e -C(O)-N(H)-R'₁₃ com R'₁₃ um grupo alquila com C₁-C₂₅.
- [070] De acordo com um modo de realização da invenção, a cadeia formada pelo encadeamento dos grupos R₁₀, M, X e (R₈)_u com u igual a 0 ou 1 do monômero de fórmula geral (IV) do copolímero aleatório A2 apresenta um número total de átomos de carbono que vai de 8 a 38, de preferência de 10 a 26.
- [071] De acordo com um modo de realização da invenção, as cadeias laterais do copolímero aleatório A2 têm um comprimento médio superior ou igual a 8 átomos de carbono, de preferência que vai de 11 a 16 átomos de carbono.

- [072] De acordo com um modo de realização da invenção, o copolímero aleatório A2 tem uma porcentagem molar de monômero de fórmula (IV) no dito polímero que vai de 0,25 a 20 %, de preferência de 1 a 10 %.
- [073] De acordo com um modo de realização da invenção, o composto exógeno A4 tem como fórmula geral (VI):



- [074] com:
- [075] - w_3 um número inteiro igual a 0 ou 1;
- [076] - R_{14} e R_{15} , idênticos ou diferentes, escolhidos entre o grupo formado pelo hidrogênio e um grupo hidrocarboneto que tem de 1 a 24 átomos de carbono.
- [077] De acordo com um modo de realização os substituintes R_{10} , R_{11} e o valor do índice (t) do monômero de fórmula (IV) do copolímero aleatório A2 são idênticos respectivamente aos substituintes R_{14} , R_{15} e ao valor do índice w_3 do composto exógeno A4 de fórmula (VI).
- [078] De acordo com um modo de realização da invenção, pelo menos um dos substituintes R_{10} , R_{11} ou o valor do índice (t) do monômero de fórmula (IV) do copolímero aleatório A2 é diferente respectivamente dos substituintes R_{14} , R_{15} ou do valor do índice w_3 , do composto exógeno A4 de fórmula (VI).
- [079] De acordo com um modo de realização da invenção, a razão mássica entre o copolímero aleatório polidiol A1 e o copolímero aleatório A2 (razão A1/A2) vai de 0,005 a 200, de preferência de 0,05 a 20, de maneira ainda mais preferida de 0,1 a 10, de maneira ainda mais preferida de 0,2 a 5.
- [080] A presente invenção se refere também a uma composição lubrificante que resulta da mistura de pelo menos:
- [081] - de um óleo lubrificante; e
- [082] - de uma composição de aditivos definida acima.

[083] De acordo com um modo de realização da invenção, o óleo lubrificante é escolhido entre os óleos do grupo I, do grupo II, do grupo III, do grupo IV, do grupo V da classificação API e uma de suas misturas.

[084] De acordo com um modo de realização da invenção, a razão mássica entre o copolímero aleatório A1, e o copolímero aleatório A2 (razão A1/A2) vai de 0,001 a 100, de preferência de 0,05 a 20, de maneira ainda mais preferida de 0,1 a 10, de maneira ainda mais preferida de 0,2 a 5.

[085] De acordo com um modo de realização da invenção, a porcentagem molar de composto exógeno A4 em relação às funções éster borônico do copolímero aleatório A2 vai de 0,05 a 5000 %, de preferência vai de 0,1 % a 1000 %, de maneira ainda mais preferida de 0,5 % a 500 %, de maneira ainda mais preferida de 1 % a 150 %.

[086] De acordo com um modo de realização da invenção, a composição lubrificante da invenção resulta da mistura de além disso um aditivo funcional escolhido entre o grupo formado pelos detergentes, pelos aditivos antidesgaste, pelos aditivos de extrema pressão, pelos antioxidantes suplementares, pelos polímeros que melhoraram o índice de viscosidade, pelos melhoradores de ponto de escoamento, pelos antiespumas, pelos aditivos anticorrosão, pelos espessantes, pelos dispersantes, pelos modificadores de atritos e pelas misturas dos mesmos.

[087] A presente invenção se refere também a um processo para modular a viscosidade de uma composição lubrificante, o processo compreendendo pelo menos:

[088] - o fornecimento de uma composição lubrificante que resulta da mistura de pelo menos um óleo lubrificante, de pelo menos um copolímero aleatório polidiol A1 e de pelo menos um copolímero aleatório A2 que compreende pelo menos duas funções ésteres borônicos e que pode se associar com o dito copolímero aleatório polidiol A1 por pelo menos uma reação de transesterificação,

[089] - a adição na dita composição lubrificante de pelo menos um composto exógeno A4 escolhido entre os 1,2-dióis e os 1,3-dióis.

[090] A invenção também propõe a utilização de pelo menos um composto escolhido entre os 1,2-dióis e os 1,3-dióis para modular a viscosidade de uma

composição lubrificante, a dita composição lubrificante resultando da mistura de pelo menos um óleo lubrificante, de pelo menos um copolímero aleatório polidiol A1 e de pelo menos um copolímero aleatório polidiol A2 que compreende pelo menos duas funções éteres borônicos e que pode se associar com o dito copolímero aleatório polidiol A1 por pelo menos uma reação de transesterificação.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

- [091] A figura 1 representa de maneira esquemática um copolímero aleatório (P1), um copolímero com gradiente (P2) e um copolímero em blocos (P3), cada círculo representa um motivo monômero. A diferença de estrutura química entre os monômeros é simbolizada por uma cor diferente (cinza claro/preto).
- [092] A figura 2 representa de maneira esquemática um copolímero tipo pente.
- [093] A figura 3 ilustra e representa de maneira esquemática a reticulação da composição de acordo com a invenção em tetraidrofurano (THF) em presença de compostos exógenos diol A4.
- [094] A figura 4 representa de maneira esquemática o comportamento da composição da invenção em função da temperatura. Um copolímero aleatório que possui funções diol (função A) pode se associar de maneira termorreversível com um copolímero aleatório que possui funções éster borônico (função B) via uma reação reversível de transesterificação. É formada então uma ligação química de tipo éster borônico entre os dois polímeros. Os compostos dióis livres (função C) presentes no meio sob a forma de pequenas moléculas orgânicas permitem ajustar a taxa de associação entre os copolímeros que portam as funções diol A e os copolímeros que portam as funções éster borônico B.
- [095] A figura 5 representa a evolução da viscosidade relativa (sem unidade, o eixo das ordenadas) em função da temperatura (ºC, o eixo das abscissas) das composições A, C, D e E.
- [096] A figura 6 representa a evolução da viscosidade relativa (sem unidade, o eixo das ordenadas) em função da temperatura (ºC, o eixo das abscissas) das composições A, B e F.

[097] A figura 7 representa a evolução do módulo elástico (G') e do módulo viscoso (G'') (Pa, o eixo das ordenadas) em função da temperatura (°C, o eixo das abscissas) da composição G.

[098] A figura 8 representa a evolução do módulo elástico (G') e do módulo viscoso (G'') (Pa, o eixo das ordenadas) em função da temperatura (°C, o eixo das abscissas) da composição H.

[099] A figura 9 ilustra de maneira esquemática as reações de permutas de ligações ésteres borônicos entre dois polímeros aleatórios polidióis (A1-1 e A1-2) e dois polímeros aleatórios ésteres borônicos (A2-1 e A2-2) em presença de compostos exógenos diol (A4) e de compostos diol liberados in situ (A3).

DESCRIÇÃO DE MODOS DE REALIZAÇÃO DA INVENÇÃO

Composições de aditivos de acordo com a invenção:

[0100] Um primeiro objeto da presente invenção é uma composição de aditivos associativos e permutáveis de maneira termorreversível e cuja taxa de associação é controlada pela presença de um composto dito exógeno, a composição resultando da mistura de pelo menos:

[0101] - um copolímero aleatório polidiol A1,

[0102] - um composto A2, notadamente um copolímero aleatório A2, que comprehende pelo menos duas funções ésteres borônicos e que pode se associar com o dito copolímero aleatório polidiol A1 por pelo menos uma reação de transesterificação,

[0103] - um composto exógeno A4 escolhido entre os 1,2-dióis e os 1,3-dióis.

[0104] Essa composição de aditivos permite modular o comportamento reológico de um meio no qual ela é adicionada. O meio pode ser um meio hidrofóbico, notadamente apolar, tal como um solvente, um óleo mineral, um óleo natural, um óleo sintético.

Copolímeros aleatórios polidiol A1

[0105] O copolímero aleatório polidiol A1 resultada copolimerização de pelo menos um primeiro monômero M1 que porta funções dióis e de pelo menos um segundo monômero M2, de estrutura química diferente daquela do monômero M1.

[0106] Por “copolímero”, é entendido um oligômero ou uma macromolécula linear ou ramificada que tem uma sequência constituída por várias unidades repetitivas (ou motivo monômero) das quais pelo menos duas unidades têm uma estrutura química diferente.

[0107] Por “motivo monômero” ou “monômero”, é entendida uma molécula capaz de ser convertida em um oligômero ou uma macromolécula por combinação com ele mesmo ou com outras moléculas do mesmo tipo. Um monômero designa a menor unidade constitutiva da qual a repetição leva a um oligômero ou a uma macromolécula.

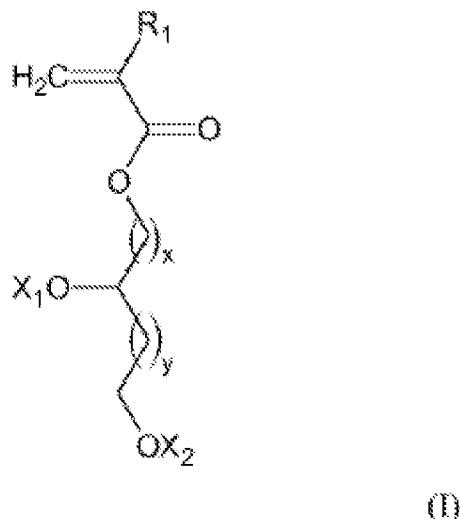
[0108] Por “copolímero aleatório”, é entendido um oligômero ou uma macromolécula no qual a distribuição sequencial dos motivos monômeros obedece a leis estatísticas conhecidas. Por exemplo, um copolímero é dito copolímero aleatório quando ele é constituído por motivos monômeros dos quais a distribuição é uma distribuição markoviana. Um polímero copolímero aleatório esquemático (P1) está ilustrado na figura 1. A distribuição na cadeia polimérica dos motivos monômero depende da reatividade das funções polimerizáveis dos monômeros e da concentração relativa dos monômeros. Os copolímeros aleatórios polidióis da invenção se distinguem dos copolímeros em blocos e dos copolímeros com gradientes. Por “bloco” é designada uma parte de um copolímero que comprehende vários motivos monômeros, idênticos ou diferentes, e que possuem pelo menos uma particularidade de constituição ou de configuração que permite distingui-la de suas partes adjacentes. Um copolímero em blocos esquemático (P3) está ilustrado na figura 1. Um copolímero com gradiente designa um copolímero de pelo menos dois motivos monômeros de estruturas diferentes cuja composição em monômero muda de modo gradual ao longo da cadeia polimérica, passando assim de modo progressivo de uma extremidade da cadeia polimérica rica em um motivo monômero, para a outra extremidade rica no outro comonômero. Um polímero com gradiente esquemático (P2) está ilustrado na figura 1.

[0109] Por “copolimerização”, é entendido um processo que permite converter uma mistura de pelo menos dois motivos monômeros de estruturas químicas diferentes em um oligômero ou em um copolímero.

- [0110] Na sequência do presente pedido, “B” representa um átomo de boro.
- [0111] Por “alquila com Ci-Cj” é entendida uma cadeia de hidrocarboneto saturada, linear ou ramificada, que compreende de i a j átomos de carbono. Por exemplo, por “alquila com C₁-C₁₀” é entendida uma cadeia de hidrocarboneto saturada, linear ou ramificada, que compreende de 1 a 10 átomos de carbono.
- [0112] Por “arila com C₆-C₁₈”, é entendido um grupo funcional que deriva de um composto hidrocarboneto aromático que compreende de 6 a 18 átomos de carbono. Esse grupo funcional pode ser monocíclico ou policíclico. A título ilustrativo, uma arila com C₆-C₁₈ pode ser a fenila, o naftaleno, o fenantreno e o tetraceno.
- [0113] Por “alcenila com C₂-C₁₀”, é entendida uma cadeia de hidrocarboneto linear ou ramificada que compreende pelo menos uma insaturação, de preferência uma ligação duplo carbono-carbono, e que compreende de 2 a 10 átomos de carbono.
- [0114] Por “aralquila com C₇-C₁₈”, é entendido um composto hidrocarboneto aromático, de preferência monocíclico, substituído por pelo menos uma cadeia alquila linear ou ramificada e cujo número total de átomos de carbono do ciclo aromático e de seus substituintes vai de 7 a 18 átomos de carbono. A título ilustrativo uma aralquila com C₇-C₁₈ pode ser escolhido no grupo formado pela benzila, pela tolila e pela xilila.
- [0115] Por grupo “arila com C₆-C₁₈ substituído por um grupamento R’₃”, é entendido um composto hidrocarboneto aromático, de preferência monocíclico, que compreende de 6 a 18 átomos de carbono dos quais pelo menos um átomo de carbono do ciclo aromático é substituído por um grupo R’₃.
- [0116] Por “Hal” ou “halogênio” é entendido um átomo de halogênio escolhido entre o grupo formado pelo cloro, pelo bromo, pelo flúor e pelo iodo.

Monômero M1

- [0117] O primeiro monômero M1 do copolímero aleatório polidiol (A1) da invenção tem como fórmula geral (I):



[0118] na qual:

[0119] - R_1 é escolhido entre o grupo formado por $-H$, $-CH_3$, e $-CH_2-CH_3$, de preferência $-H$ e $-CH_3$;

[0120] - x é um número inteiro que vai de 1 a 18; de preferência que vai de 2 a 18; de maneira mais preferida de 3 a 8; de maneira ainda mais preferida x é igual a 4;

[0121] - y é um número inteiro igual a 0 ou 1; de preferência y é igual a 0;

[0122] - X_1 e X_2 , idênticos ou diferentes, são escolhidos entre o grupo formado pelo hidrogênio, pela tetraidropiranila, pela metiloximetila, pela terc-butila, pela benzila, pela trimetilsilila e pela t-butila dimetilsilila;

[0123] ou então

[0124] - X_1 e X_2 formam com os átomos de oxigênio uma ponte de fórmula seguinte:



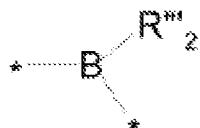
[0125] na qual:

[0126] - as estrelas (*) simbolizam as ligações aos átomos de oxigênio,

[0127] - R'_2 e R''_2 , idênticos ou diferentes, são escolhidos entre o grupo formado pelo hidrogênio, e um grupo alquila com C_1-C_{11} ;

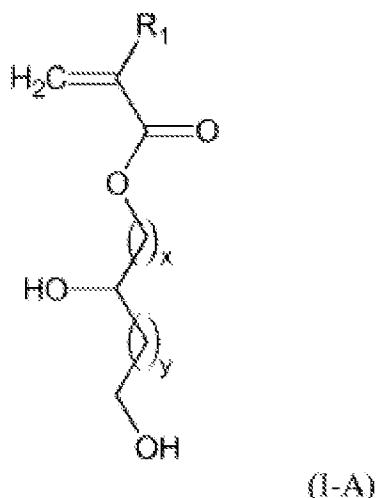
[0128] ou então:

- [0129] - X₁ e X₂ formam com os átomos de oxigênio um éster borônico de fórmula seguinte:



- [0130] na qual:

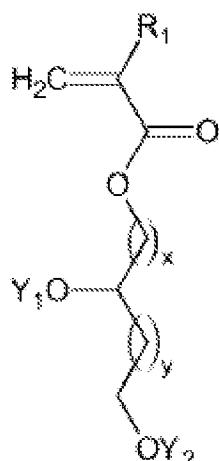
- [0131] - as estrelas (*) simbolizam as ligações aos átomos de oxigênio,
- [0132] - R''₂ é escolhido entre o grupo formado por uma arila com C₆-C₁₈, uma aralquila com C₇-C₁₈ e uma alquila com C₂-C₁₈, de preferência uma arila com C₆-C₁₈, de maneira mais preferida a fenila.
- [0133] De preferência, quando R'₂ e R''₂ é um grupo alquila com C₁-C₁₁; a cadeia de hidrocarboneto é uma cadeia linear. De preferência, o grupo alquila C₁-C₁₁ é escolhido entre o grupo formado pela metila, pela etila, pela n-propila, pela n-butila, pela n-fenila, pela n-hexila, pela n-heptila, pela n-octila, pela n-nonila, pela n-decila e pela n-undecila. De maneira mais preferida, o grupo alquila C₁-C₁₁ é a metila.
- [0134] De preferência, quando R'''₂ é um grupo alquila com C₂-C₁₈, a cadeia de hidrocarboneto é uma cadeia linear.
- [0135] Entre os monômeros de fórmula (I), os monômeros que respondem à fórmula (I-A) fazem parte dos preferidos:



- [0136] na qual:

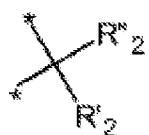
- [0137] - R₁ é escolhido entre o grupo formado por -H, -CH₃, e -CH₂-CH₃, de preferência -H e -CH₃;

- [0138] - x é um número inteiro que vai de 1 a 18; de preferência que vai de 2 a 18; de maneira mais preferida de 3 a 8; de maneira ainda mais preferida x é igual a 4;
- [0139] - y é um número inteiro igual a 0 ou 1; de preferência y é igual a 0.
- [0140] Entre os monômeros de fórmula (I), os monômeros que respondem à fórmula (I-B) fazem parte dos preferidos:



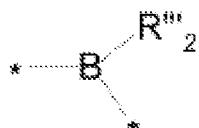
(I-B)

- [0141] na qual:
- [0142] - R₁ é escolhido entre o grupo formado por -H, -CH₃, e -CH₂-CH₃, de preferência -H e -CH₃;
- [0143] - x é um número inteiro que vai de 1 a 18; de preferência que vai de 2 a 18; de maneira mais preferida de 3 a 8; de maneira ainda mais preferida x é igual a 4;
- [0144] - y é um número inteiro igual a 0 ou 1; de preferência y é igual a 0;
- [0145] - Y₁ e Y₂, idênticos ou diferentes, são escolhidos entre o grupo formado pela tetraidropiranila, pela metiloximetila, pela terc-butila, pela benzila, pela trimetilsilila e pela t-butila dimetilsilila;
- [0146] ou então
- [0147] - Y₁ e Y₂ formam com os átomos de oxigênio uma ponte de fórmula seguinte:



[0148] na qual:

- [0149] - as estrelas (*) simbolizam as ligações aos átomos de oxigênio;
- [0150] - R'_2 e R''_2 , idênticos ou diferentes, são escolhidos entre o grupo formado pelo hidrogênio, e um grupo alquila com C₁-C₁₁;
- [0151] ou então:
- [0152] - Y₁ e Y₂ formam com os átomos de oxigênio um éster borônico de fórmula seguinte:

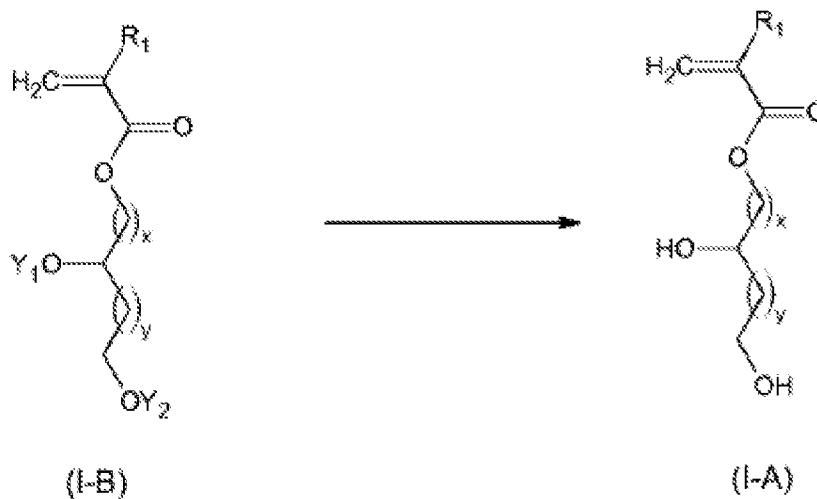


[0153] na qual:

- [0154] - as estrelas (*) simbolizam as ligações aos átomos de oxigênio,
- [0155] - R''_2 é escolhido entre o grupo formado por uma arila com C₆-C₁₈, uma aralquila com C₇-C₁₈ e uma alquila com C₂-C₁₈, de preferência uma arila com C₆-C₁₈, de maneira mais preferida a fenila.
- [0156] De preferência, quando R'_2 e R''_2 é um grupo alquila com C₁-C₁₁; a cadeia de hidrocarboneto é uma cadeia linear. De preferência, o grupo alquila C₁-C₁₁ é escolhido entre o grupo formado pela metila, pela etila, pela n-propila, pela n-butila, pela n-fenila, pela n-hexila, pela n-heptila, pela n-octila, pela n-nonila, pela n-decila e pela n-undecila. De maneira mais preferida, o grupo alquila C₁-C₁₁ é a metila.
- [0157] De preferência, quando R''_2 é um grupo alquila com C₂-C₁₈, a cadeia de hidrocarboneto é uma cadeia linear.

Obtenção do monômero M1

- [0158] O monômero M1 de fórmula geral (I-A) é obtido por desproteção das funções alcoóis do monômero de fórmula geral (I-B) de acordo com o esquema de reação 1 abaixo:

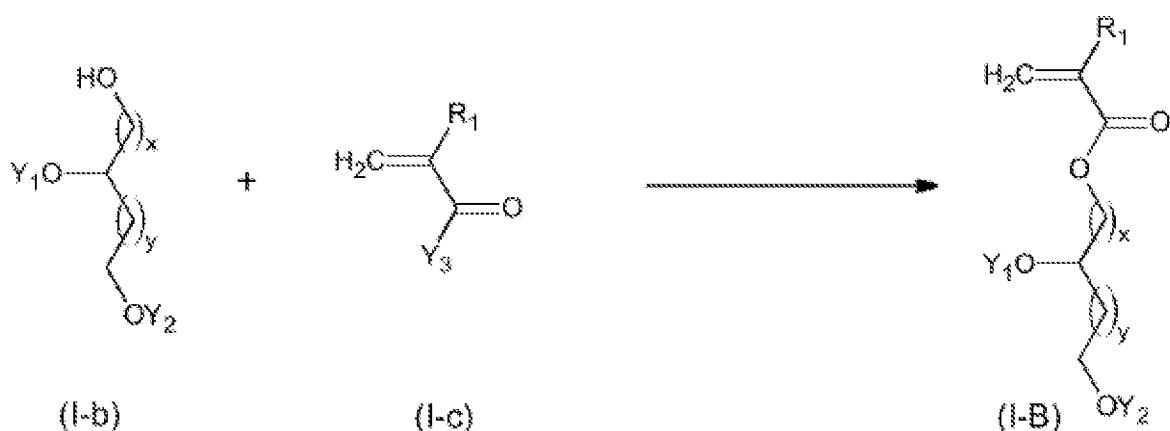


Esquema 1

- [0159] com R_1 , Y_1 , Y_2 , x e y tais como definidos na fórmula geral (I-B) descrita acima.

[0160] A reação de desproteção das funções dióis do monômero de fórmula geral (I-B) é bem conhecida pelo profissional. Ele sabe adaptar as condições de reação de desproteção em função da natureza dos grupos protetores Y_1 e Y_2 .

[0161] O monômero M1 de fórmula geral (I-B) pode ser obtido por uma reação de um composto de fórmula geral (I-c) com um composto álcool de fórmula geral (I-b) de acordo com o esquema de reacão 2 abaixo:



Esquema 2

- [0162] no qual:

- [0163] - Y_3 é escolhido no grupo formado por um átomo de halogênio, de preferência o cloro, $-OH$ e $O-C(O)-R'_1$ com R'_1 escolhido entre o grupo formado por $-H$, $-CH_3$ e $-CH_2-CH_3$, de preferência $-H$ e $-CH_3$;

[0164] - R_1 , Y_1 , Y_2 , x e y têm a mesma significação que aquela dada na fórmula geral (I-B).

[0165] Essas reações de acoplamento são bem conhecidas pelo profissional.

[0166] O composto de fórmula geral (I-c) está disponível comercialmente junto aos fornecedores: Sigma-Aldrich® e Alfa Aesar®.

[0167] O composto álcool de fórmula geral (I-b) é obtido a partir do poliol correspondente de fórmula (I-a) por proteção das funções dióis de acordo com o esquema de reação 3 seguinte:



Esquema 3

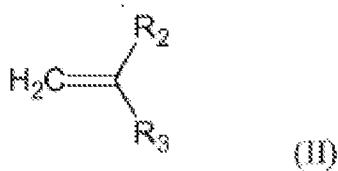
- [0168] com x, y, Y₁ e Y₂ tais como definidos na fórmula geral (I-B)

[0169] A reação de proteção das funções dióis do composto de fórmula geral (I-a) é bem conhecida pelo profissional. Ele sabe adaptar as condições de reação de proteção em função da natureza dos grupos protetores Y₁ e Y₂ utilizados.

[0170] O poliol de fórmula geral (I-a) está disponível comercialmente junto aos fornecedores: Sigma-Aldrich® e Alfa Aesar®.

Monômero M2

- [0171] O segundo monômero M2 do copolímero aleatório da invenção tem como fórmula geral (II):



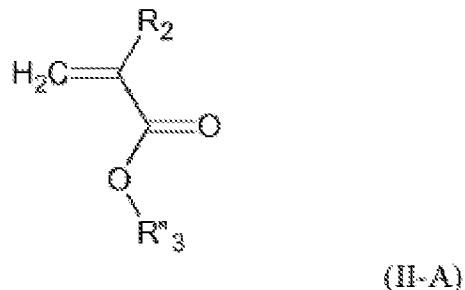
[0172] na qual:

[0173] - R_2 é escolhido entre o grupo formado por $-H$, $-CH_3$ e $-CH_2-CH_3$, de preferência $-H$ e $-CH_3$;

[0174] - R_3 é escolhido entre o grupo formado por um grupamento arila com $C_{6-C_{18}}$, uma arila com $C_{6-C_{18}}$ substituída por um grupamento R'_3 , $-C(O)-O-R'_3$; $-O-R'_3$, $-S-R'_3$ e $-C(O)-N(H)-R'_3$ com R'_3 um grupo alquila com $C_{1-C_{30}}$.

[0175] De preferência, R'_3 é um grupo alquila com $C_{1-C_{30}}$ do qual a cadeia de hidrocarboneto é linear.

[0176] Entre os monômeros de fórmula (II), os monômeros que respondem à fórmula (II-A) fazem parte dos preferidos:



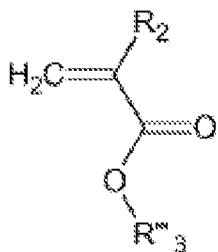
[0177] na qual:

[0178] - R_2 é escolhido entre o grupo formado por $-H$, $-CH_3$ e $-CH_2-CH_3$; de preferência $-H$ e $-CH_3$;

[0179] - R''_3 é um grupo alquila com $C_{1-C_{14}}$.

[0180] Por “grupo alquila com $C_{1-C_{14}}$ ”, é entendida uma cadeia de hidrocarboneto saturada, linear ou ramificada que compreende de 1 a 14 átomos de carbono. De preferência, a cadeia de hidrocarboneto é linear. De maneira preferida, a cadeia de hidrocarboneto compreende de 4 a 12 átomos de carbono.

[0181] Entre os monômeros de fórmula (II), os monômeros que respondem à fórmula (II-B) fazem também parte dos preferidos:



(II-B)

[0182] na qual:

[0183] - R_2 é escolhido entre o grupo formado por $-H$, $-CH_3$ e $-CH_2-CH_3$, de preferência $-H$ e $-CH_3$;

[0184] - R'''_3 é um grupo alquila com $C_{15}-C_{30}$.

[0185] Por “grupo alquila com $C_{15}-C_{30}$ ”, é entendida uma cadeia de hidrocarboneto saturada, linear ou ramificada que compreende de 15 a 30 átomos de carbono. De preferência, a cadeia de hidrocarboneto é linear. De maneira preferida, a cadeia de hidrocarboneto compreende de 16 a 24 átomos de carbono.

Obtenção do monômero M2

[0186] Os monômeros de fórmula (II), (II-A) e (II-B) são bem conhecidos pelo profissional. Eles são comercializados por Sigma-Aldrich® e TCI®.

Copolímeros polidióis preferidos

[0187] Em um modo de realização, um copolímero aleatório preferido resulta da copolimerização de pelo menos:

[0188] - um primeiro monômero M1 de fórmula geral (I) tal como descrito precedentemente; notadamente de fórmula geral (I-A) tal como descrito precedentemente;

[0189] - um segundo monômero M2 de fórmula geral (II) tal como descrito precedentemente, na qual R_2 é $-H$ e R_3 é um grupamento arila com C_6-C_{18} ; de preferência R_3 é a fenila.

[0190] Em um outro modo de realização, um copolímero aleatório preferido resulta da copolimerização de pelo menos:

[0191] - um primeiro monômero M1 de fórmula geral (I) tal como descrito precedentemente; notadamente de fórmula geral (I-A) tal como descrito precedentemente;

- [0192] - um segundo monômero M2 de fórmula geral (II-A) tal como descrito precedentemente; e
- [0193] - um terceiro monômero M2 de fórmula geral (II-B) tal como descrito precedentemente.
- [0194] De acordo com esse outro modo de realização, um copolímero aleatório preferido resulta da copolimerização de pelo menos:
- [0195] - um primeiro monômero M1 de fórmula geral (I) tal como descrito precedentemente; notadamente de fórmula geral (I-A) tal como descrito precedentemente;
- [0196] - um segundo monômero M2 de fórmula (II-A) na qual R₂ é -CH₃ e R'''₃ é um grupo alquila com C₄-C₁₂, de preferência uma alquila linear com C₄-C₁₂;
- [0197] - um terceiro monômero M2 de fórmula (II-B) na qual R₂ é -CH₃ e R'''₃ é um grupo alquila com C₁₆-C₂₄, de preferência uma alquila linear com C₁₆-C₂₄.
- [0198] De acordo com esse modo de realização, um copolímero aleatório preferido resulta da copolimerização de pelo menos:
- [0199] - um primeiro monômero M1 de fórmula geral (I) tal como descrito precedentemente; notadamente de fórmula geral (I-A) tal como descrito precedentemente;
- [0200] - um segundo monômero M2 escolhido no grupo formado pelo metacrilato de n-octila, pelo metacrilato de n-decila e pelo metacrilato de n-dodecila;
- [0201] - um terceiro monômero M2 escolhido no grupo formado pelo metacrilato de palmitila, pelo metacrilato de estearila, pelo metacrilato de araquidila e pelo metacrilato de behenila.

Processo de obtenção dos copolímeros polidiol

- [0202] O profissional tem a capacidade de sintetizar os copolímeros aleatórios polidiol A1 recorrendo para isso a seus conhecimentos gerais.
- [0203] A copolimerização pode ser iniciada em massa ou em solução em um solvente orgânico por compostos geradores de radicais livres. Por exemplo, os copolímeros da invenção são obtidos pelos processos conhecidos de copolimerização radicalar, notadamente controlada tal como o método denominado polimerização radicalar controlada por transferência de cadeia reversível por adição-

fragmentação (em inglês: Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT)) e o método denominado polimerização radicalar controlada por transferência de átomo (em inglês Atom Transfer Radical Polymerization (ARTP)). A polimerização radicalar convencional e a telomerização podem também ser empregadas para preparar os copolímeros da invenção (Moad, G.; Solomon, D. H., *The Chemistry of Radical Polymerization*, 2nd Ed.; Elsevier Ltd: 2006; p. 639; Matyjaszewski, K., Davis, T. P. *Handbook of Radical Polymerization*; Wiley-Interscience: Hoboken, 202; p. 936).

[0204] O copolímero aleatório polidiol A1 é preparado de acordo com um processo de preparação que compreende pelo menos uma etapa de polimerização (a) na qual são colocados em contato pelo menos:

[0205] um primeiro monômero M1 de fórmula geral (I) tal como descrita precedentemente;

[0206] pelo menos um segundo monômero M2 de fórmula geral (II);

[0207] pelo menos uma fonte de radicais livres.

[0208] Em um modo de realização, o processo pode compreender além disso iv) pelo menos um agente de transferência de cadeia.

[0209] Por “fonte de radicais livres” é entendido um composto químico que permite gerar uma espécie química que possui um ou vários elétrons não emparelhados em sua camada externa. O profissional pode utilizar qualquer fonte de radicais livres conhecida em si e adaptada aos processos de polimerização, notadamente de polimerização radicalar controlada. Entre as fontes de radicais livres, são preferidos, a título ilustrativo, o peróxido de benzoíla, o peróxido de tertio-butila, os compostos diazóicos tais como o azobisisobutironitrila, os compostos peroxigenados tais como os persulfatos ou a água oxigenada, os sistemas redox tais como a oxidação de Fe^{2+} , as misturas persulfatos/sódio-metabisulfito, ou o ácido ascórbico/água oxigenada ou ainda os compostos cliváveis fotoquimicamente ou por radiações ionizantes, por exemplo os raios ultravioleta ou por radiação beta ou gama.

[0210] Por “agente de transferência de cadeia”, é entendido um composto do qual o objetivo é o de assegurar um crescimento homogêneo das cadeias macromoleculares por reações de transferência reversível entre espécies em

crescimento, i.e. cadeias poliméricas terminadas por um radical carbonado, e espécies dormentes, i.e. cadeias poliméricas terminadas por um agente de transferência. Esse processo de transferência reversível permite controlar as massas moleculares dos copolímeros assim preparados. De preferência no processo da invenção, o agente de transferência de cadeia compreende um grupo tiocarboniltio $-S-C(=S)-$. A título indicativo de agente de transferência de cadeia, podem ser citados os ditioésteres, os tritiocarbonatos, os xantatos e os ditiocarbamatos. Um agente de transferência preferido é o ditiocarbonato de cumila ou o 2-ciano-2-propil benzoditioato.

[0211] Por “agente de transferência de cadeia”, é entendido também um composto do qual o objetivo é o de limitar o crescimento das cadeias acromoleculares em decorrer de formação por adição de moléculas monômeros e de iniciar novas cadeias, o que permite limitar as massas moleculares finais, e mesmo controlar as mesmas. Um tal tipo de agente de transferência é utilizado em telomerização. Um agente de transferência preferido é a cisteamina.

[0212] Em um modo de realização, o processo de preparação de um copolímero aleatório polidiol compreende:

[0213] - pelo menos uma etapa de polimerização (a) tal como definida acima, na qual os monômeros M₁ e M₂ são escolhidos com X₁ e X₂ diferentes do hidrogênio, e por outro lado;

[0214] - pelo menos uma etapa de desproteção (b) das funções diol do copolímero obtido no final da etapa (a), de modo a obter um copolímero no qual X₁ e X₂ são idênticos e são um átomo de hidrogênio.

[0215] Em um modo de realização, a etapa de polimerização (a) compreende a colocação em contato de pelo menos um monômero M₁ com pelo menos dois monômeros M₂ que têm grupos R₃ diferentes.

[0216] Nesse modo de realização, um dos monômeros M₂ tem como fórmula geral (II-A) tal como definida precedentemente e o outro monômero M₂ tem como fórmula geral (II-B) tal como definida precedentemente.

[0217] As preferências e definições descritas para as fórmulas gerais (I), (I-A), (I-B), (II-A), (II-B) se aplicam também aos processos descritos acima.

Propriedades dos copolímeros polidióis A1

- [0218] Os copolímeros aleatórios polidióis A1 são copolímeros de tipo pentes.
- [0219] Por “copolímeros de tipo pentes”, é entendido um copolímero que dispõe de uma cadeia principal (também chamada de esqueleto) e de cadeias laterais. As cadeias laterais são pendentes de um lado e de outro da cadeia principal. A figura 2 representa de maneira esquemática um polímero de tipo pente.
- [0220] Os copolímeros A1 apresentam um esqueleto de funções polimerizáveis, notadamente um esqueleto de funções metacrilato ou de funções estireno, e uma mistura de cadeias laterais de hidrocarboneto substituídas ou não por funções diol.
- [0221] Como os monômeros de fórmula (I) e (II) apresentam funções polimerizáveis de reatividade idêntica ou substancialmente idêntica, é obtido um copolímero do qual os monômeros que têm funções dióis são distribuídos estatisticamente ao longo do esqueleto do copolímero em relação aos monômeros dos quais as cadeias alquilas são não substituídas por funções dióis.
- [0222] Os copolímeros aleatórios polidiol A1 apresentam a vantagem de ser sensíveis a estímulos exteriores, tais como a temperatura, a pressão, a velocidade de cisalhamento; essa sensibilidade se traduzindo por uma mudança de propriedades. Em resposta a um estímulo, a conformação no espaço das cadeias de copolímero é modificada e as funções dióis são tornadas mais ou menos accessíveis às reações de associação, que podem gerar uma reticulação, assim como às reações de permutas. Esses processos de associação e de permuta são reversíveis. O copolímero aleatório A1 é um copolímero termossensível, quer dizer que ele é sensível às mudanças de temperatura.
- [0223] Vantajosamente, as cadeias laterais do copolímero aleatório polidiol A1 têm um comprimento médio que vai de 8 a 20 átomos de carbono, de preferência de 9 a 15 átomos de carbono. Por “comprimento médio de cadeia lateral” é entendido o comprimento médio das cadeias laterais de cada monômero que constitui o copolímero. O profissional sabe obter esse comprimento médio selecionando para isso de maneira apropriada os tipos e a razão de monômeros que constituem o copolímero aleatório polidiol. A escolha desse comprimento médio de cadeia permite obter um copolímero solúvel em um meio hidrofóbico, qualquer que seja a

temperatura na qual o copolímero é dissolvido. O copolímero aleatório polidiol A1 é, portanto, miscível em um meio hidrofóbico. Por “meio hidrofóbico” é entendido um meio que não tem ou tem uma afinidade para a água muito pequena, quer dizer que ele não é miscível na água ou em um meio aquoso.

[0224] Vantajoso, o copolímero aleatório polidiol A1 tem uma porcentagem molar de monômero M1 de fórmula (I) no dito copolímero que vai de 1 a 30 %, de preferência 5 a 25 %, de maneira mais preferida que vai de 9 a 21 %.

[0225] Em um modo de realização preferido, o copolímero aleatório polidiol A1 tem uma porcentagem molar de monômero M1 de fórmula (I) no dito copolímero que vai de 1 a 30 %, de preferência 5 a 25 %, de maneira mais preferida que vai de 9 a 21 %, uma porcentagem molar de monômero M2 de fórmula (II-A) no dito copolímero que vai de 8 a 92 %, e uma porcentagem molar de monômero M2 de fórmula (II-B) no dito copolímero que vai de 0,1 a 62 %. A porcentagem molar de monômeros no copolímero resulta diretamente do ajuste das quantidades de monômeros empregadas para a síntese do copolímero.

[0226] Em um modo de realização preferido, o copolímero aleatório polidiol A1 tem uma porcentagem molar de monômero M1 de fórmula (I) no dito copolímero que vai de 1 a 30 %, uma porcentagem molar de monômero M2 de fórmula (II-A) no dito copolímero que vai de 8 a 62 %, e uma porcentagem molar de monômero M2 de fórmula (II-B) no dito copolímero que vai de 8 a 91 %. A porcentagem molar de monômeros no copolímero resulta diretamente do ajuste das quantidades de monômeros empregadas para a síntese do copolímero.

[0227] Vantajosamente, o copolímero aleatório polidiol A1 tem um grau de polimerização médio em número que vai de 100 a 2000, de preferência de 150 a 1000. De modo conhecido, o grau de polimerização é controlado utilizando-se para isso uma técnica de polimerização radicalar controlada, uma técnica de telomerização ou ajustando-se para isso a quantidade de fonte de radicais livres quando os copolímeros da invenção são preparados por polimerização radicalar convencional.

[0228] Vantajosamente, o copolímero aleatório polidiol A1 tem um índice de polidispersividade (I_p) que vai de 1,05 a 3,75; de preferência que vai de 1,10 a 3,45.

O índice de polidispersividade é obtido por medição de cromatografia de exclusão estérica utilizando-se para isso uma calibração poliestireno.

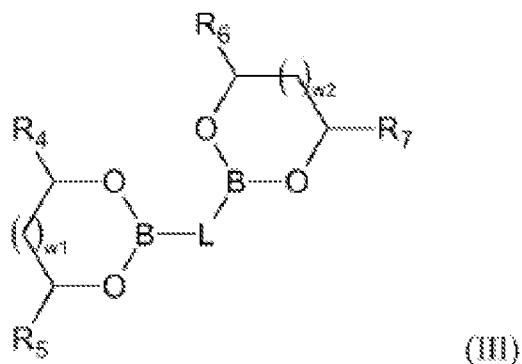
[0229] Vantajosamente, o copolímero aleatório polidiol A1 tem uma massa molar média em número que vai de 10 000 a 400 000 g/mol, de preferência de 25 000 a 150 000 g/mol, a massa molar média em número sendo obtida por medição de cromatografia de exclusão estérica utilizando-se para isso uma calibração poliestireno.

[0230] O método de medição de cromatografia de exclusão estérica utilizando-se uma calibração poliestireno é descrito na obra (Fontanille, M.; Gnanou, Y.; Chimie et physico-chimie des polymères, 2nd Ed.; Dunod: 2010; p. 546).

Composto A2

Composto A2 diéster borônico

[0231] Em um modo de realização, o composto A2 que compreende duas funções ésteres borônicos tem como fórmula geral (III):



[0232] na qual:

[0233] - w_1 e w_2 , idênticos ou diferentes são números inteiros iguais a 0 ou 1;

[0234] - R_4 , R_5 , R_6 e R_7 , idênticos ou diferentes, são escolhidos entre o grupo formado pelo hidrogênio e um grupo hidrocarboneto que tem de 1 a 24 átomos de carbono, de preferência de 4 a 18 átomos de carbono, de preferência de 6 a 14 átomos de carbono;

[0235] - L é um grupamento de ligação divalente e escolhido entre o grupo formado por uma arila com C_6-C_{18} , uma aralquila com C_5-C_{24} e uma cadeia de hidrocarboneto com C_2-C_{24} , de preferência uma arila com C_6-C_{18} .

[0236] Por “grupo hidrocarboneto que tem de 1 a 24 átomos de carbono”, é entendido um grupo alquila ou alquenila, linear ou ramificado, que tem de 1 a 24 átomos de carbono. De preferência, o grupo hidrocarboneto compreende de 4 a 18 átomos de carbono, de preferência de 6 a 14 átomos de carbono. De maneira preferida, o grupo hidrocarboneto é uma alquila linear.

[0237] Por “cadeia de hidrocarboneto com C₂-C₂₄”, é entendido um grupo alquila ou alquenila, linear ou ramificado, que compreende de 2 a 24 átomos de carbono. De preferência, a cadeia de hidrocarboneto é um grupo alquila linear. De preferência a cadeia de hidrocarboneto compreende de 6 a 16 átomos de carbono.

[0238] Em um modo de realização da invenção, o composto A2 é um composto de fórmula geral (III) acima na qual:

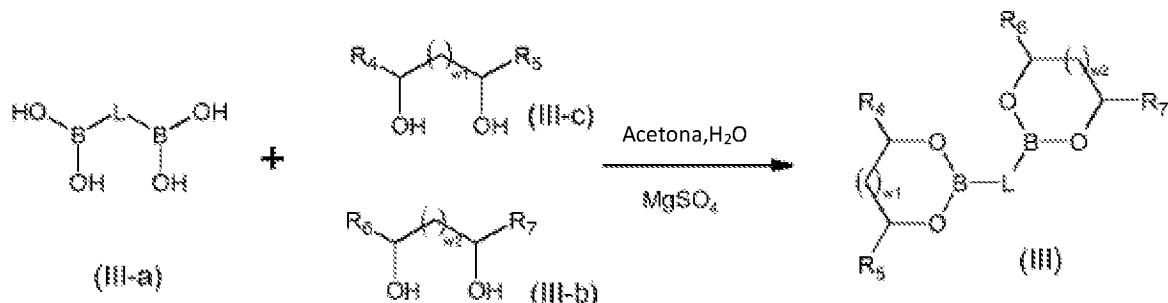
[0239] - w₁ e w₂, idênticos ou diferentes são números inteiros iguais a 0 ou 1;

[0240] - R₄ e R₆ são idênticos e são átomos de hidrogênio;

[0241] - R₅ e R₇ são idênticos e são um grupo hidrocarboneto, de preferência uma alquila linear, que tem de 1 a 24 átomos de carbono, de preferência de 4 a 18 átomos de carbono, de preferência de 6 a 16 átomos de carbono;

[0242] - L é um grupamento de ligação divalente e é uma arila com C₆-C₁₈, de preferência a fenila.

[0243] O composto A2 diéster borônico de fórmula (III) tal como descrita acima é obtido por uma reação de condensação entre um ácido borônico de fórmula (III-a) e funções dióis dos compostos de fórmula geral (III-b) e (III-c) de acordo com o esquema de reação 4 abaixo:



Esquema 4

[0244] com w₁, w₂, L, R₄, R₅, R₆ e R₇, tais como definidos acima.

[0245] De fato, por condensação das funções ácidos borônicos do composto (III-a) com funções dióis dos compostos de fórmula (III-b) e de fórmula (III-c), são obtidos compostos que têm duas funções ésteres borônicos (composto de fórmula (III)). Essa etapa é efetuada de acordo com meios bem conhecidos pelo profissional.

[0246] No âmbito da presente invenção, o composto de fórmula geral (III-a) é dissolvido, em presença de água, em um solvente polar tal como a acetona. A presença de água permite deslocar os equilíbrios químicos entre as moléculas de ácido borônico de fórmula (III-a) e as moléculas de boroxina obtidas a partir dos ácidos borônicos de fórmula (III-a). De fato, é bem conhecido que os ácidos borônicos podem formar espontaneamente em temperatura ambiente moléculas de boroxina. Ora, a presença de moléculas de boroxina não é desejável no âmbito da presente invenção.

[0247] A reação de condensação é efetuada em presença de um agente de desidratação tal como o sulfato de magnésio. Esse agente permite captura as moléculas de água inicialmente introduzidas assim como aquelas que são liberadas pela condensação entre o composto de fórmula (III-a) e o composto de fórmula (III-B) e entre o composto de fórmula (III-a) e o composto de fórmula (III-c).

[0248] Em um modo de realização, o composto (III-b) e o composto (III-c) são idênticos.

[0249] O profissional sabe adaptar as quantidades de reagentes de fórmula (III-b) e/ou (III-c) e de fórmula (III-a) para obter o produto de fórmula (III).

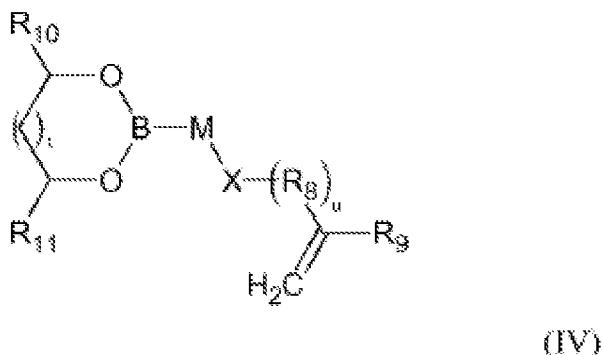
Composto A2 copolímero aleatório poli(éster borônico)

[0250] Em um outro modo de realização, o composto A2 que comprehende pelo menos duas funções ésteres borônicos é um copolímero aleatório poli(éster borônico) que resulta da copolimerização de pelo menos um monômero M3 de fórmula (IV) tal como descrita abaixo com pelo menos um monômero M4 de fórmula (V) tal como descrita abaixo.

[0251] Na sequência do pedido, as expressões “copolímero aleatório éster borônico” ou “copolímero aleatório poli(éster borônico)” são equivalentes e designam o mesmo copolímero.

Monômero M3 de fórmula (IV)

[0252] O monômero M3 do composto A2 copolímero aleatório éster borônico tem como fórmula geral (IV):

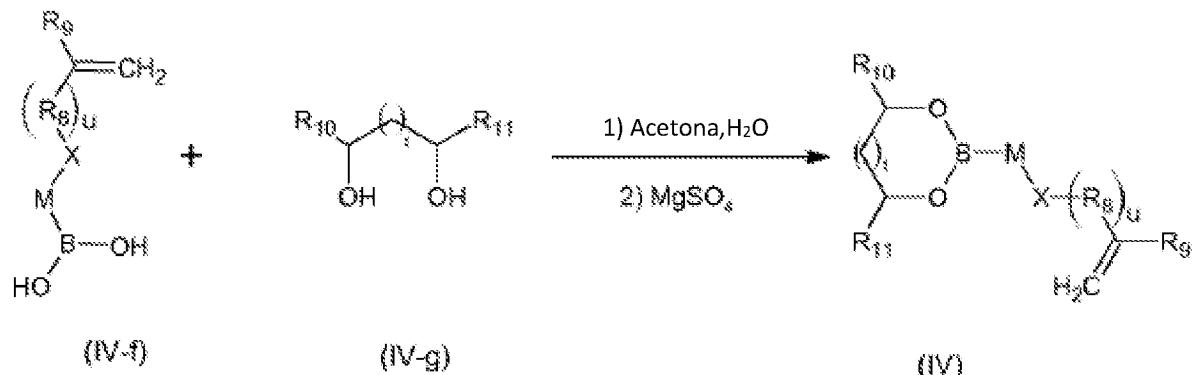


- [0253] na qual:
- [0254] - t é um número inteiro igual a 0 ou 1;
- [0255] - u é um número inteiro igual a 0 ou 1;
- [0256] - M e R₈ são grupamentos de ligação divalente, idênticos ou diferentes, e são escolhidos entre o grupo formado por uma arila com C₆-C₁₈, uma aralquila com C₇-C₂₄ e uma alquila com C₂-C₂₄, de preferência uma arila com C₆-C₁₈;
- [0257] - X é uma função escolhida entre o grupo formado por -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-N(H)-, -N(R'₄)- e -O- com R'₄ uma cadeia de hidrocarboneto que comprehende de 1 a 15 átomos de carbono;
- [0258] - R₉ é escolhido entre o grupo formado por -H, -CH₃ e -CH₂-CH₃, de preferência -H e -CH₃;
- [0259] - R₁₀ e R₁₁, idênticos ou diferentes, são escolhidos entre o grupo formado pelo hidrogênio e uma cadeia de hidrocarboneto que tem de 1 a 24 átomos de carbono, de preferência entre 4 e 18 átomos de carbono, de preferência entre 6 e 12 átomos de carbono.

Síntese do monômero M3 de fórmula (IV)

- [0260] Em todos os esquemas expostos abaixo, exceto indicação contrária, as variáveis R₁₀, R₁₁, M, u, t, X, R₈, R'₄ e R₉ têm a mesma definição que na fórmula (IV) acima.
- [0261] Os monômeros M3 de fórmula (IV) são notadamente obtidos a partir de um processo de preparação que comprehende pelo menos uma etapa de

condensação de um ácido borônico de fórmula geral (IV-f) com o composto diol de fórmula geral (IV-g) de acordo com o esquema de reação 5 abaixo:



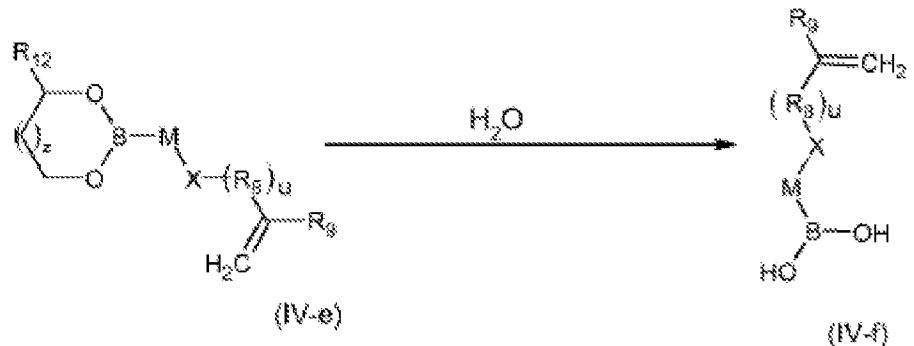
Esquema 5

[0262] De fato, por condensação das funções ácida borônica do composto de fórmula (IV-f) com funções dióis dos compostos de fórmula (IV-g), é obtido um composto éster borônico de fórmula (IV). Essa etapa é efetuada de acordo com meios bem conhecidos pelo profissional.

[0263] No âmbito da presente invenção, o composto de fórmula geral (IV-f) é dissolvido, em presença de água, em um solvente polar tal como a acetona. A reação de condensação é efetuada em presença de um agente de desidratação, tal como o sulfato de magnésio.

[0264] Os compostos de fórmula (IV-g) estão disponíveis comercialmente junto aos fornecedores seguintes: Sigma-Aldrich®, Alfa Aesar® e TCI®.

[0265] O composto de fórmula (IV-f) é obtido diretamente a partir do composto de fórmula (IV-e) por hidrólise de acordo com o esquema de reação 6 seguinte:



Esquema 6

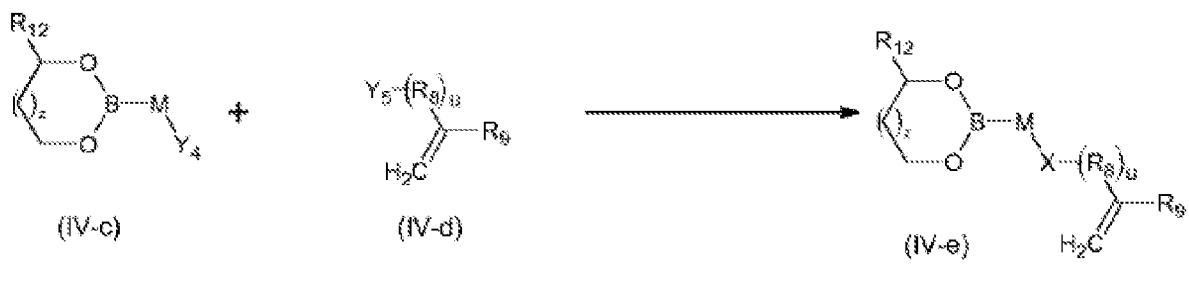
- [0266] com

[0267] - z um número inteiro igual a 0 ou a 1;

[0268] - R₁₂ é escolhido entre o grupo formado por –H, –CH₃ e –CH₂–CH₃;

[0269] - u, X, M, R₈ e R₉ tais como definidos acima.

[0270] O composto de fórmula (IV-e) é obtido por reação de um composto de fórmula (IV-c) com um composto de fórmula (IV-d) de acordo com o esquema de reação 7 seguinte:



Esquema 7

- [0271] com

[0272] - z, u, R₁₂, M, R'₄, R₉ e R₈ tais como definidos acima;

[0273] e nesse esquema quando:

[0274] X representa $-O-C(O)-$, então Y₄ representa uma função álcool $-OH$ ou um átomo de halogênio, de preferência o cloro ou o bromo e Y₅ é uma função ácido carboxílico $-C(O)-OH$;

[0275] X representa $-C(O)-O-$, então Y₄ representa uma função ácido carboxílico $-C(O)-OH$ e Y₅ é uma função álcool $-OH$ ou um átomo de halogênio, e de preferência o cloro ou o bromo;

[0276] X representa $-C(O)-N(H)-$, então Y₄ representa uma função ácido carboxílico $-C(O)-OH$ ou uma função $-C(O)-Hal$, e Y₅ é uma função amina NH₂;

[0277] X representa $-N(H)-C(O)-$, então Y₄ representa uma função amina NH₂ e Y₅ é uma função ácido carboxílico $-C(O)-OH$ ou uma função $-C(O)-Hal$;

[0278] X representa $-S-$, então Y₄ é um átomo de halogênio e Y₅ é uma função tiol $-SH$ ou então Y₄ é uma função tiol $-SH$ e Y₅ é um átomo de halogênio;

[0279] X representa $-N(H)-$, então Y₄ é um átomo de halogênio e Y₅ é uma função amina $-N(H)_2$ ou então Y₄ é uma função amina $-NH_2$ e Y₅ é um átomo de halogênio;

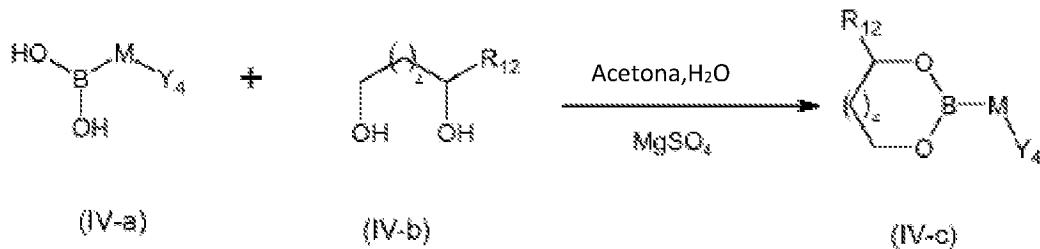
[0280] X representa $-N(R'4)-$, então Y_4 é um átomo de halogênio e Y_5 é uma função amina $-N(H)(R'4)$ ou então Y_4 é uma função amina $-N(H)(R'4)$ e Y_5 é um átomo de halogênio;

[0281] X representa $-O-$, então Y_4 é um átomo de halogênio e Y_5 é uma função álcool $-OH$ ou então Y_4 é uma função álcool $-OH$ e Y_5 é um átomo de halogênio.

[0282] Essas reações de esterificação, de eterificação, de tioeterificação, de alquilação ou de condensação entre uma função amina e uma função ácido carboxílico são bem conhecidas pelo profissional. O profissional sabe, portanto, escolher em função da natureza química dos grupos Y_1 e Y_2 as condições de reação para obter o composto de fórmula (IV-e).

[0283] Os compostos de fórmula (IV-d) estão disponíveis comercialmente junto aos fornecedores: Sigma-Aldrich®, TCI® e Acros Organics®.

[0284] O composto de fórmula (IV-c) é obtido por uma reação de condensação entre um ácido borônico de fórmula (IV-a) com pelo menos um composto diol de fórmula (IV-b) de acordo com o esquema de reação 8 seguinte:



Esquema 8

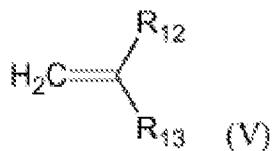
[0285] com M, Y_4 , z e R_{12} tais como definidos acima.

[0286] Entre os compostos de fórmula (IV-b), é preferido aquele no qual R_{12} é a metila e $z = 0$.

[0287] Os compostos de fórmula (IV-a) e (IV-b) estão disponíveis comercialmente junto aos fornecedores seguintes Sigma-Aldrich®, Alfa Aesar® e TCI®.

Monômero M4 de fórmula geral (V):

[0288] O monômero M4 do composto A2 copolímero aleatório éster borônico tem como fórmula geral (V)



[0289] na qual:

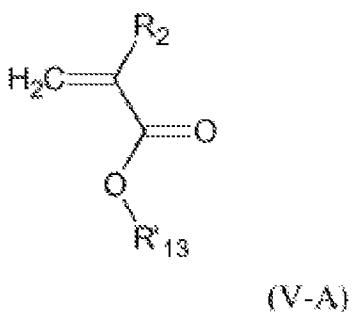
[0290] - R_{12} é escolhido entre o grupo formado por $-H$, $-CH_3$ e $-CH_2-CH_3$, de preferência $-H$ e $-CH_3$;

[0291] - R_{13} é escolhido entre o grupo formado por uma arila com C_6-C_{18} , uma arila com C_6-C_{18} substituída por um grupamento R'_{13} , $-C(O)-O-R'_{13}$, $-O-R'_{13}$, $-S-R'_{13}$ e $-C(O)-N(H)-R'_{13}$ com R'_{13} um grupo alquila com C_1-C_{25} .

[0292] Por “grupo alquila com C_1-C_{25} ”, é entendida uma cadeia de hidrocarboneto saturada, linear ou ramificada, que compreende de 1 a 25 átomos de carbono. De preferência, a cadeia de hidrocarboneto é linear.

[0293] Por grupo “arila com C_6-C_{18} substituído por um grupamento R_{13} ”, é entendido um composto hidrocarboneto aromático que compreende de 6 a 18 átomos de carbono dos quais pelo menos um átomo de carbono do ciclo aromático é substituído por um grupo alquila com C_1-C_{25} tal como definido acima.

[0294] Entre os monômeros de fórmula (V), os monômeros que respondem à fórmula (V-A) fazem parte dos preferidos:



[0295] na qual:

[0296] - R_2 é escolhido entre o grupo formado por $-H$, $-CH_3$ e $-CH_2-CH_3$, de preferência $-H$ e $-CH_3$;

[0297] - R'_{13} é um grupo alquila com C_1-C_{25} , de preferência uma alquila linear com C_1-C_{25} , de maneira ainda mais preferida uma alquila linear com C_5-C_{15} .

Obtenção do monômero M4:

[0298] Os monômeros de fórmulas (V) e (V-A) são bem conhecidos pelo profissional. Eles são comercializados por Sigma-Aldrich® e TCI®.

Síntese do composto A2 copolímero aleatório poli(éster borônico)

[0299] O profissional tem a capacidade de sintetizar os copolímeros aleatórios éster borônico recorrendo para isso a seus conhecimentos gerais. A copolimerização pode ser iniciada em massa ou em solução em um solvente orgânico por compostos geradores de radicais livres. Por exemplo, os copolímeros aleatórios éster borônico são obtidos pelos processos conhecidos de copolimerização radicalar, notadamente controlada tal como o método denominado polimerização radicalar controlada por transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação (em inglês: Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT)) e o método denominado polimerização radicalar controlada por transferência de átomo (em inglês Atom Transfer Radical Polymerization (ARTP)). A polimerização radicalar convencional e a telomerização podem também ser empregadas para preparar os copolímeros da invenção (Moad, G.; Solomon, D. H., *The Chemistry of Radical Polymerization*, 2nd Ed.; Elsevier Ltd: 2006; p. 639; Matyaszewski, K., Davis, T. P. *Handbook of Radical Polymerization*; Wiley-Interscience: Hoboken, 2002; p. 936).

[0300] O copolímero aleatório éster borônico é preparado de acordo com um processo que compreende pelo menos uma etapa de polimerização (a) na qual são colocados em contato pelo menos:

[0301] um primeiro monômero M3 de fórmula geral (IV) tal como definida precedentemente;

[0302] pelo menos um segundo monômero M4 de fórmula geral (V) tal como definida precedentemente;

[0303] pelo menos uma fonte de radicais livres.

[0304] Em um modo de realização, o processo pode compreender além disso iv) pelo menos um agente de transferência de cadeia.

[0305] As preferências e definições descritas para as fórmulas gerais (IV) e (V) se aplicam também ao processo.

[0306] As fontes de radicais e os agentes de transferências são aqueles que foram descritos para a síntese de copolímeros aleatórios polidióis. As preferências

descritas para as fontes de radicais e para os agentes de transferência se aplicam também a esse processo.

[0307] Propriedades dos compostos A2 copolímeros aleatórios poli(éster borônico)

[0308] Vantajosamente, a cadeia formada pelo encadeamento dos grupos R₁₀, M, (R₈)_u com u, um número inteiro igual a 0 ou 1, e X do monômero M3 de fórmula geral (IV) apresenta um número total de átomos de carbono que vai de 8 a 38, de preferência que vai de 10 a 26.

[0309] Vantajosamente, as cadeias laterais do copolímero aleatório éster borônico têm um comprimento médio superior a 8 átomos de carbono, de preferência que vai de 11 a 16. Esse comprimento de cadeia permite solubilizar o copolímero aleatório éster borônico em um meio hidrofóbico. Por “comprimento médio de cadeia lateral” é entendido o comprimento médio das cadeias laterais de cada monômero que constitui o copolímero. O profissional sabe obter esse comprimento médio selecionando para isso de maneira apropriada os tipos e a razão de monômeros que constituem o copolímero aleatório éster borônico.

[0310] Vantajosamente, o copolímero aleatório éster borônico tem uma porcentagem molar de monômero de fórmula (IV) no dito copolímero que vai de 0,25 a 20 %, de preferência de 1 a 10 %.

[0311] Vantajosamente, o copolímero aleatório éster borônico tem uma porcentagem molar de monômero de fórmula (IV) no dito copolímero que vai de 0,25 a 20 %, de preferência de 1 a 10 % e uma porcentagem molar de monômero de fórmula (V) no dito polímero que vai de 80 a 99,75 %, de preferência de 90 a 99 %.

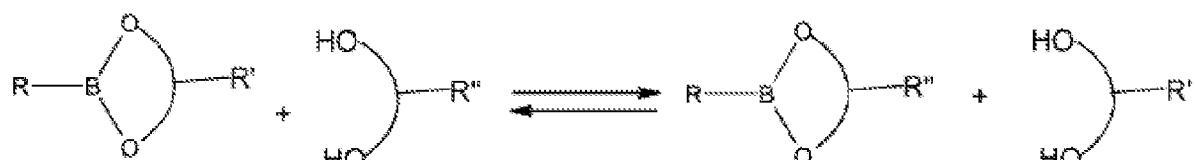
[0312] Vantajosamente, o copolímero aleatório éster borônico tem um grau de polimerização médio em número que vai de 50 a 1500, de preferência de 80 a 800.

[0313] Vantajosamente, o copolímero aleatório éster borônico tem um índice de polidispersividade (Ip) que vai de 1,04 a 3,54; de preferência que vai de 1,10 a 3,10. Esses valores são obtidos por cromatografia de exclusão estérica utilizando-se para isso o tetraidrofurano como eluente e uma calibração poliestireno.

[0314] Vantajosamente, o copolímero aleatório éster borônico tem uma massa mola média em número que vai de 10 000 a 200 000 g/mol, de preferência de 25 000

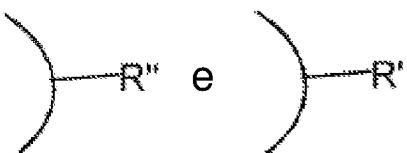
a 100 000 g/mol. Esses valores são obtidos por cromatografia de exclusão estérica utilizando-se para isso o tetraidrofurano como eluente e uma calibração poliestireno.

[0315] O composto A2, notadamente o copolímero aleatório éster borônico, apresenta a propriedade de poder reagir em um meio hidrofóbico, notadamente apolar, com um composto portador de função(ões) diol por uma reação de transesterificação. Essa reação de transesterificação pode ser representada de acordo com o esquema 9 seguinte.



Esquema 9

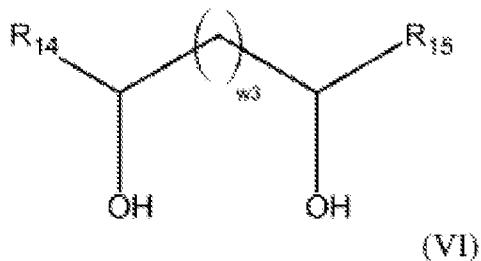
[0316] Assim, por ocasião de uma reação de transesterificação, é formado um éster borônico de estrutura química diferente do éster borônico de partida por permuta dos grupos hidrocarbonetos simbolizada por



Composto exógeno A4

[0317] O composto exógeno A4 é escolhido entre os 1,2-dióis e os 1,3-dióis. Por “composto exógeno” é entendido no sentido da presente invenção um composto que é adicionado à composição de aditivos que resulta da mistura de pelo menos um copolímero aleatório A1 polidiol e de pelo menos um composto A2, notadamente o copolímero aleatório poli(éster borônico).

[0318] O composto exógeno A4 pode ter como fórmula geral (VI):



- [0319] na qual:
- [0320] - w_3 é um número inteiro igual a 0 ou 1;
- [0321] - R_{14} e R_{15} , idênticos ou diferentes, são escolhidos entre o grupo formado pelo hidrogênio e uma cadeia de hidrocarboneto que tem de 1 a 24 átomos de carbono, de preferência entre 4 e 18 átomos de carbono, de preferência entre 6 e 12 átomos de carbono.
- [0322] Por “cadeia de hidrocarboneto que compreende de 1 a 24 átomos de carbono”, é entendido um grupo alquila ou alquenila, linear ou ramificado, que compreende de 1 a 24 átomos de carbono. De preferência, ela compreende de 6 a 12 átomos de carbono.
- [0323] Em um modo de realização da invenção, o composto exógeno tem como fórmula geral (VI) na qual:
- [0324] - w_3 é um número inteiro igual a 0 ou 1;
- [0325] - R_{14} e R_{15} são diferentes, um dos grupos R_{14} ou R_{15} é H e o outro grupo R_{14} ou R_{15} é uma cadeia de hidrocarboneto, de preferência um grupo alquila linear, que tem de 1 a 24 átomos de carbono, de preferência entre 4 e 18 átomos de carbono, de preferência entre 6 e 12 átomos de carbono.
- [0326] Em um modo de realização, o composto exógeno A4 tem uma estrutura química diferentes do composto diol A3 liberado in situ por reação de transesterificação. Nesse modo de realização, pelo menos um dos substituintes R_{14} , R_{15} ou o valor do índice w_3 do composto exógeno A4 de fórmula (VI) é diferente respectivamente dos substituintes R_4 e R_5 ou do valor do índice w_1 ou dos substituintes R_5 e R_7 ou do valor do índice w_2 do composto A2 diéster borônico de fórmula (III) ou é diferente dos substituintes R_{10} , R_{11} ou do valor do índice t do monômero (IV) do copolímero aleatório poli(exôgeno) A2.

[0327] Em um outro modo de realização, o composto exógeno A4 tem uma estrutura química idêntica ao composto diol A3 liberado in situ por reação de transesterificação. Nesse modo de realização, os substituintes R₁₄, R₁₅ e o valor do índice w₃ do composto exógeno A4 de fórmula (VI) é idêntico respectivamente aos substituintes R₄ e R₅ e ao valor do índice w₁ ou aos R₅ e R₇ e ao valor w₂ do composto A2 diéster borônico de fórmula (III) ou é idêntico respectivamente aos substituintes R₁₀ e R₁₁ e ao valor do índice t do monômero (IV) do copolímero aleatório poli(éster borônico) A2. De acordo com sua temperatura de utilização, a composição de aditivos resultado da mistura de pelo menos um copolímero aleatório polidiol A1, de pelo menos um composto A2, notadamente um copolímero aleatório A2, que compreende pelo menos duas funções ésteres borônicos e que pode se associar com o dito copolímero aleatório polidiol A1 por uma reação de transesterificação, e de uma adição de pelo menos um composto exógeno A4 tal como definido acima, pode compreender por outro lado um composto A3 diol liberado in situ, idêntico ao composto exógeno A4 adicionado na composição.

[0328] Por “diol liberado in situ”, é entendido no sentido da presente invenção o composto portador de uma função diol, esse composto sendo produzido na composição de aditivos por ocasião da permuta dos grupos hidrocarbonetos do composto éster borônico A2, notadamente do copolímero aleatório poli(éster borônico), durante a reação de transesterificação. O copolímero aleatório A1 polidiol não é um diol liberado in situ no sentido da presente invenção.

[0329] Os compostos de fórmula (VI) estão disponíveis comercialmente junto aos fornecedores seguintes: Sigma-Aldrich®, Alfa Aesar® e TCI®.

Característica das novas composições de aditivos da invenção

[0330] As composições de aditivos da invenção que resultam da mistura de pelo menos um copolímero aleatório polidiol A1 tal como definido acima, de pelo menos um composto A2 tal como definido precedentemente, notadamente de pelo menos um copolímero aleatório poli(éster borônico) tal como definido acima, e de pelo menos um composto exógeno A4 tal como definido acima apresentam propriedades reológicas bastante variadas em função da temperatura e de acordo com a proporção dos compostos A1, A2 e A4 utilizados.

[0331] Os copolímeros aleatórios polidióis A1 e os compostos A2 tais como definidos acima apresentam a vantagem de ser associativos e de permutar ligações químicas de maneira termorreversível, notadamente em um meio hidrofóbico, notadamente um meio hidrofóbico apolar.

[0332] Em certas condições, os copolímeros aleatórios polidióis A1 e os compostos A2 tais como definidos acima podem ser reticulados.

[0333] Os copolímeros aleatórios polidióis A1 e os compostos A2 apresentam também a vantagem de ser permutáveis.

[0334] Por “associativo”, é entendido que são estabelecidos ligações químicas covalentes de tipo éster borônico entre os copolímeros aleatórios polidióis A1 e os compostos A2 que compreendem pelo menos duas funções ésteres borônicos, notadamente com o copolímero aleatório poli(éster borônico). De acordo com a funcionalidade dos polidióis A1 e dos compostos A2 e de acordo com a composição das misturas, a formação de ligações covalentes entre os polidióis A1 e os compostos A2 poderá levar ou não à formação de uma rede polimérica tridimensional.

[0335] Por “ligação química”, é entendida uma ligação química covalente de tipo éster borônico.

[0336] Por “permutável”, é entendido que os compostos são capazes de permutar ligações químicas entre si sem que o número total e a natureza das funções químicas sejam modificados. As ligações ésteres borônicos dos compostos A2, as ligações ésteres borônicos formadas por reação de transesterificação entre os ésteres borônicos dos compostos A2 e os compostos exógenos A4, assim como as ligações ésteres borônicos formadas por associação dos copolímeros aleatórios polidióis A1 e dos compostos A2 podem se permutar com funções dióis portadas pelos compostos exógenos A4 ou portadas pelos compostos A3 liberados in situ para formar novos ésteres borônicos e novas funções dióis sem que o número total de funções ésteres borônicos e de funções dióis seja afetado.

[0337] Na presença de compostos exógenos A4, as ligações ésteres borônicos dos compostos A2 assim como as ligações ésteres borônicos formadas por associação dos copolímeros aleatórios polidióis A1 e dos compostos A2 podem

também se permutar para formar novos ésteres borônicos sem que o número total de funções ésteres borônicos seja afetado. Esse outro processo de permuta de ligações químicas é efetuado por reação de metatese, via permutas sucessivas das funções ésteres borônicos em presença de compostos dióis (compostos A3 liberados in situ e compostos exógenos A4); esse processo está ilustrado na figura 9. O copolímero aleatório polidiol A1-1, que estava associado ao polímero A2-1, permutou uma ligação éster borônico com o copolímero aleatório éster borônico A2-2. O copolímero aleatório polidiol A1-2, que estava associado ao polímero 2-2, permutou uma ligação éster borônico com o copolímero aleatório éster borônico A2-1; o número total de ligações éster borônico na composição sendo sem alteração e é igual a 4. O copolímero A1-1 é então associado ao mesmo tempo com o polímero A2-1 e com o copolímero A2-2. O copolímero A1-2 é então associado ao mesmo tempo com o copolímero A2-1 e com o copolímero A2-2.

[0338] Um outro processo de permuta de ligações químicas é ilustrado na figura 9, na qual é possível observar que o copolímero aleatório polidiol A1-1, que estava associado ao polímero A2-1, permutou duas ligações ésteres borônicos com o copolímero aleatório éster borônico A2-2. O copolímero aleatório polidiol A1-2, que estava associado ao polímero A2-2, permutou duas ligações ésteres borônicos com o copolímero aleatório éster borônico A2-1; o número total de ligações éster borônico na composição sendo sem alteração e é igual a 4. O copolímero A1-1 é nesse caso associado com o polímero A2-2. O copolímero A1-2 é nesse caso associado com o polímero A2-1. O copolímero A2-1 foi permutado com o polímero A2-2.

[0339] Por “reticulado”, é entendido um copolímero sob a forma de uma rede obtido pelo estabelecimento de pontes entre as cadeias macromoleculares do copolímero. Essas cadeias ligadas entre si são para a maior parte delas distribuídas nas três dimensões do espaço. Um copolímero reticulado forma uma rede tridimensional. Na prática, a formação de uma rede de copolímero é assegurada por um teste de solubilidade. É possível se assegurar que uma rede de copolímeros foi formada colocando para isso a rede de copolímero dentro de um solvente conhecido por dissolver os copolímeros não reticulados de mesma natureza química. Se o

copolímero infla no lugar de se dissolver, o profissional sabe que uma rede foi formada. A figura 3 ilustra esse teste de solubilidade.

[0340] Por “reticulável” é entendido um copolímero suscetível de ser reticulado.

[0341] Por “reticulado de maneira reversível”, é entendido um copolímero reticulado do qual as pontes são formadas por uma reação química reversível. A reação química reversível pode se deslocar em um sentido ou em um outro, provocando uma mudança de estrutura da rede de polímero. O copolímero pode passar de um estado inicial não reticulado para um estado reticulado (rede tridimensional de copolímeros) e de um estado reticulado para um estado inicial não reticulado. No âmbito da presente invenção, as pontes que se formam entre as cadeias de copolímeros são lábeis. Essas pontes podem se formar ou se permutar graças a uma reação química que é reversível. No âmbito da presente invenção, a reação química reversível é uma reação de transesterificação entre funções dióis de um copolímero aleatório (copolímero A1) e funções éster borônico de um agente de reticulação (composto A2). As pontes formadas são ligações de tipo éster borônico. Essas ligações éster borônico são covalentes e lábeis devido à reversibilidade da reação de transesterificação.

[0342] Por “reticulado de maneira termorreversível”, é entendido um copolímero reticulado graças a uma reação reversível cujo deslocamento em um sentido ou no outro sentido é controlado pela temperatura.

[0343] De maneira inesperada, a requerente observou que a presença de compostos exógenos A4 nessa composição de aditivos permite controlar a taxa de associação e de dissociação entre o copolímero aleatório polidiol A1 e o composto A2, notadamente o copolímero aleatório poli(éster borônico).

[0344] O mecanismo de reticulação termorreversível da composição de aditivos da invenção em presença de compostos exógenos A4 é apresentado esquematicamente na figura 4.

[0345] De maneira inesperada, a requerente observou que em baixa temperatura, o copolímero aleatório polidiol A1 (simbolizado pelo copolímero que porta funções A na figura 4) não é ou é muito pouco reticulado pelos compostos ésteres borônicos A2 (simbolizados pelo composto que porta funções B na figura 4). Os

compostos ésteres borônicos A2 estabelecem ligações ésteres borônicos com o composto exógeno A4 (simbolizado pelo composto C na figura 4) por reação de transesterificação.

[0346] O copolímero aleatório polidiol A1 é um copolímero termossensível. Quando a temperatura aumenta, a conformação no espaço das cadeias desse copolímero é modificada; as funções dióis são tornadas mais acessíveis às reações de associações. Assim, quando a temperatura aumenta, as funções dióis do copolímero A1 reagem com as funções éster borônico do composto A2 por uma reação de transesterificação e liberam *in situ* um diol A3. Os copolímeros aleatórios polidióis A1 e os compostos A2 que compreendem pelo menos duas funções ésteres borônicos se ligam então juntos e podem se permutar. De acordo com a funcionalidade dos polidióis A1 e dos compostos A2 e de acordo com a composição das misturas, pode se formar um gel no meio, notadamente quando o meio é apolar.

[0347] Quando a temperatura diminui de novo, as ligações ésteres borônicos entre os copolímeros aleatórios polidióis A1 e os compostos A2 se rompem, e se for o caso, a composição perde seu caráter gelificado. Os compostos A2, notadamente o copolímero aleatório poli(éster borônico), estabelecem então ligações ésteres borônicos por reação de transesterificação com o composto exógeno A4 ou com o composto diol A3 liberado *in situ*.

[0348] Controlando-se a taxa de associação do copolímero aleatório polidiol A1 e do composto A2, notadamente do copolímero aleatório poli(éster borônico), modula-se a viscosidade e o comportamento reológico dessa composição. O composto exógeno A4 permite modular a viscosidade dessa composição em função da temperatura e de acordo com a utilização desejada.

[0349] Em um modo de realização preferida da invenção, o composto exógeno A4 tem a mesma natureza química que o composto diol A3 liberado *in situ* por reação de transesterificação entre o copolímero aleatório polidiol A1 e o composto A2, notadamente o copolímero aleatório poli(éster borônico). A quantidade total de dióis livres presente na dita composição é estritamente superior à quantidade de compostos dióis liberados *in situ*. Por “dióis livres”, são entendidas as funções diol que são suscetíveis de poder formar uma ligação química de tipo éster borônico por

reação de transesterificação. Por “quantidade total de dióis livres”, é entendido no sentido do presente pedido, o número total de funções diol suscetíveis de poder formar uma ligação química de tipo éster borônico por transesterificação.

[0350] A quantidade total de dióis livres é sempre igual à soma de mols de compostos exógenos dióis A4 e do número (expresso em mol) de funções dióis do copolímero polidiol A1. Em outros termos, se na composição de aditivos, tem-se:

[0351] - i mols de compostos exógenos dióis A4 e

[0352] - j mol de copolímeros aleatórios polidiol A1,

[0353] A quantidade total de dióis livres será a qualquer momento (e portanto qualquer que seja o grau de associação entre o copolímero aleatório polidiol A1 e o composto A2, notadamente o copolímero aleatório poli(éster borônico) A2) = $i + j * \text{o número médio de dióis por cadeia de poliéster copolímero aleatório A1}$ (unidade: mol).

[0354] A quantidade de dióis liberados in situ no âmbito das reações de transesterificação entre A1 e A2 é igual ao número de funções éster borônico que ligam os copolímeros A1 e A2.

[0355] O profissional sabe selecionar a estrutura química e a quantidade de compostos exógenos A4 que ele acrescenta à composição de aditivos em função da porcentagem molar de função éster borônico do composto A2, notadamente em função do copolímero aleatório poli(éster borônico), pra modular os comportamentos reológicos da composição.

[0356] A quantidade de ligações éster borônico (ou liame éster borônico) que pode se estabelecer entre os copolímeros aleatórios polidióis A1 e os compostos A2, notadamente os copolímeros aleatórios poli(éster borônico), é ajustada pelo profissional por meio de uma seleção apropriada do copolímero aleatório polidiol A1, do composto A2 e da composição da mistura.

[0357] Por outro lado, o profissional sabe selecionar a estrutura do composto A2, notadamente do copolímero aleatório poli(éster borônico), em função da estrutura do copolímero aleatório A1. De preferência, quando no copolímero aleatório A1 que comprehende pelo menos um monômero M1 no qual $y = 1$, então o composto A2 de fórmula geral (III) ou o copolímero A2 que comprehende pelo menos um monômero

M3 de fórmula (IV) será escolhido de preferência com $w_1 = 1$, $w_2 = 1$ e $t = 1$, respectivamente.

[0358] Vantajosamente, o teor em copolímero aleatório A1 na composição vai de 0,1 % a 99,5 % em peso em relação ao peso total da composição de aditivos, de preferência vai de 0,25 % a 80 % em peso em relação ao peso total da composição de aditivos, de maneira mais preferida de 1 % a 50 % em peso em relação ao peso total da composição de aditivos.

[0359] Vantajosamente, o teor em composto A2, notadamente em copolímero aleatório poli(éster borônico), na composição vai de 0,1 % a 99,5 % em peso em relação ao peso total da composição de aditivos, de preferência vai de 0,25 % a 80 % em peso em relação ao peso total da composição de aditivos, de maneira mais preferida de preferência de 0,5 % a 50 % em peso em relação ao peso total da composição de aditivos.

[0360] Em um modo de realização, a porcentagem molar de composto exógeno A4 na composição de aditivos vai de 0,025 % a 5000 %, de preferência vai de 0,1 % a 1000 %, de maneira mais preferida de 0,5 a 500 %, de maneira ainda mais preferida de 1 % a 150 % em relação às funções éster borônico do composto A2, notadamente do copolímero aleatório poli(éster borônico). A porcentagem molar de composto exógeno A4 em relação ao número de funções éster borônico do composto A2 é a relação do número de mol de composto exógeno A4 sobre o número de mol de funções éster borônico do composto A2, tudo multiplicado por cem. O número de mol de função éster borônico do composto A2 pode ser determinado pelo profissional por análise RMN do próton do composto A2, ou acompanhando a conversão em monômeros por ocasião da síntese do copolímero A2, quando o composto A2 é um copolímero aleatório poli(éster borônico).

[0361] Preferencialmente, a razão mássica (razão A1/A2) entre o copolímero aleatório polidiol A1 e o composto A2, notadamente o copolímero aleatório poli(éster borônico), na composição de aditivos vai de 0,005 a 200, de preferência de 0,05 a 20, de maneira ainda mais preferida de 0,1 a 10, de maneira ainda mais preferida de 0,2 a 5.

[0362] Em um modo de realização, a composição da invenção pode compreender por outro lado pelo menos um aditivo escolhido entre o grupo formado pelos termoplásticos, pelos elastômeros, pelos elastômeros termoplásticos, pelos polímeros termorrígidos, pelos pigmentos, pelos corantes, pelas cargas, pelas plastificantes, pelas fibras, pelos antioxidantes, pelos aditivos para lubrificantes, pelos agentes de compatibilidade, pelos agentes antiespumas, pelos aditivos dispersantes, e os promotores de aderências e pelos estabilizantes.

Processo de preparação das novas composições de aditivos da invenção

[0363] As novas composições de aditivos da invenção são preparadas por meios bem conhecidos pelo profissional. Por exemplo, basta que o profissional notadamente:

[0364] - extraia uma quantidade desejada de uma solução que compreende o copolímero aleatório polidiol A1 tal como definido acima;

[0365] - extraia uma quantidade desejada de uma solução que compreende o composto A2 tal como definido acima; notadamente uma quantidade desejada de uma solução que compreende o copolímero aleatório poli(éster borônico) tal como definido precedentemente; e

[0366] - extraia uma quantidade desejada de uma solução que compreende o composto exógeno A4 tal como definido acima;

[0367] - misture as três soluções extraídas, ou simultaneamente, ou sequencialmente, para obter a composição da invenção.

[0368] A ordem de adição dos compostos não tem influência na execução do processo de preparação da composição de aditivos.

[0369] O profissional sabe também ajustar os diferentes parâmetros da composição da invenção para obter ou uma composição na qual o copolímero aleatório polidiol A1 e o composto A2, notadamente o copolímero aleatório éster borônico, são associados ou uma composição na qual o copolímero aleatório polidiol A1 e o composto A2, notadamente o copolímero aleatório éster borônico, são reticulados e para modular assim a taxa de associação ou a taxa de reticulação para uma temperatura de utilização dada. Por exemplo, o profissional sabe ajustar notadamente:

- [0370] - a porcentagem molar de monômero M1 que porta funções dióis no copolímero aleatório polidiol A1;
- [0371] - a porcentagem molar de monômero M3 que porta funções éster borônico no copolímero aleatório éster borônico A2;
- [0372] - o comprimento médio das cadeias laterais do copolímero aleatório polidiol A1;
- [0373] - o comprimento médio das cadeias laterais do copolímero aleatório éster borônico A2;
- [0374] - o comprimento do monômero M3 do copolímero aleatório éster borônico A2;
- [0375] - o comprimento do composto diéster borônico A2;
- [0376] - o grau de polimerização médio em número dos copolímeros aleatórios polidiol A1 e dos copolímeros aleatórios éster borônico A2;
- [0377] - a porcentagem mássica do copolímero aleatório polidiol A1;
- [0378] - a porcentagem mássica do composto diéster borônico A2;
- [0379] - a porcentagem mássica do copolímero aleatório éster borônico A2;
- [0380] - a quantidade molar do composto exógeno A4 em relação às funções éster borônico do composto A2, notadamente do copolímero aleatório poli(éster borônico);
- [0381] - a natureza química do composto exógeno A4;
- [0382] - a porcentagem molar de composto exógeno A4;
- [0383] - ...

Utilização das novas composições da invenção

- [0384] As composições da invenção podem ser utilizadas em todos os meios dos quais a viscosidade varia em função da temperatura. As composições da invenção permitem espessar um fluido e modular a viscosidade em função da temperatura de utilização. A composição de aditivos de acordo com a invenção pode ser utilizada em áreas tão variadas quanto a recuperação aperfeiçoada do petróleo, a indústria do papel, as tintas, os aditivos alimentares, a formulação cosmética ou farmacêutica.
- [0385] Composição lubrificante de acordo com a invenção

[0386] Um outro objeto da presente invenção se refere a uma composição lubrificante que resulta da mistura de pelo menos:

[0387] - um óleo lubrificante,

[0388] - um copolímero aleatório polidiol A1 tal como definido precedentemente,

[0389] - um copolímero aleatório A2, tal como definido precedentemente, que compreende pelo menos duas funções ésteres borônicos e que pode se associar com o dito copolímero aleatório polidiol A1 por pelo menos uma reação de transesterificação,

[0390] - um composto exógeno A4 escolhido entre os 1,2-dióis e os 1,3-dióis, e notadamente tal como definido precedentemente.

[0391] As preferências e definições descritas para as fórmulas gerais (I), (I-A), (I-B), (II-A), (II-B) se aplicam também ao copolímero aleatório A1 polidiol utilizado nas composições lubrificantes da invenção.

[0392] As preferências e definições descritas para as fórmulas gerais (IV) e (V) se aplicam também ao copolímero aleatório A2 éster borônico utilizado nas composições lubrificantes da invenção.

[0393] As composições lubrificantes de acordo com a invenção têm um comportamento invertido com respeito a uma modificação da temperatura em relação ao comportamento do óleo de base e dos aditivos reológicos de tipo polímero da arte anterior e apresentam a vantagem de que esse comportamento reológico pode ser modulado em função da temperatura de utilização. Contrariamente ao óleo de base que se fluidifica quando a temperatura aumenta, as composições da presente invenção apresentam a vantagem de se espessarem quando a temperatura aumenta. A formação das ligações covalentes reversíveis permite aumentar (de modo reversível) a massa molar dos polímeros e limita portanto a queda da viscosidade do óleo de base em altas temperaturas. A adição suplementar de compostos dióis permite controlar a taxa de formação dessas ligações reversíveis. De maneira vantajosa, a viscosidade da composição lubrificante é assim controlada e depende menos das flutuações de temperatura. Por outro lado, para uma temperatura dada de utilização, é possível modular a viscosidade da composição

lubrificante e seu comportamento reológico agindo para isso sobre a quantidade de compostos diol acrescentados na composição lubrificante.

Óleo lubrificante

[0394] Por “óleo” é entendido um corpo graxo líquido em temperatura ambiente (25ºC) e pressão atmosférica (760 mm de Hg ou seja 105 Pa).

[0395] Por “óleo lubrificante” é entendido um óleo que atenua o atrito entre duas peças em movimento tendo em vista facilitar o funcionamento dessas peças. Os óleos lubrificantes podem ser de origem natural, mineral ou sintética.

[0396] Os óleos lubrificantes de origem natural podem ser óleos de origem vegetal ou animal, de preferência óleos de origem vegetal tais como o óleo de colza, o óleo de girassol, o óleo de dendê, o óleo de copra...

[0397] Os óleos lubrificantes de origem mineral são de origem do petróleo e são extraídos de cortes de petróleo que provêm da destilação atmosférica e sob vácuo do petróleo bruto. A destilação pode ser seguida por operações de refino tais como a extração com solvente, ao desasfaltagem, a desparafinagem com solvente, o hidrotratamento, o hidrocraqueamento, a hidroisomerização, o hidroacabamento... A título ilustrativo, podem ser citados os óleos de bases minerais parafínicos tal como o óleo Bright Stock Solvent (BSS), os óleos de base minerais naftênicos, os óleos minerais aromáticos, as bases minerais hidroafinadas das quais o índice de viscosidade é compreendido entre 12 e 130, as bases minerais hidroisomerizadas das quais o índice de viscosidade é compreendido entre 140 e 150.

[0398] Os óleos lubrificantes de origem sintética (ou base sintética) provêm como o nome dos mesmos indica da síntese química tais como a adição de um produto sobre ele próprio ou polimerização, ou a adição de um produto sobre um outro como a esterificação, a alquilação, a fluoração, etc., de componentes que provêm da petroquímica, da carboquímica, e da química mineral tais como: olefinas, aromáticos, alcoóis, ácidos, compostos halogenados, fosforados, siliciados, etc. A título ilustrativo, podem ser citados:

[0399] - os óleos sintéticos à base de hidrocarbonetos de síntese tais como as polialfaolefinas (PAO), as poliolefinas internas (POI), os polibutenos e poliisobutenos (PIB), os dialquilbenenos, as polifenilas alquiladas;

- [0400] - os óleos sintéticos à base de ésteres tais como os ésteres de ácidos, os ésteres de neopolíolíos;
- [0401] - os óleos sintéticos à base de poliglicóis tais como os monoalquilenoglicóis, os polialquilenoglicóis e os monoéteres de polialquilenoglicóis;
- [0402] - os óleos sintéticos à base de ésteres-fosfato;
- [0403] - os óleos sintéticos à base de derivados siliciados tais como os óleos silicones ou os polissiloxanos.
- [0404] Os óleos lubrificantes que podem ser utilizados na composição da invenção podem ser escolhidos entre qualquer um dos óleos dos grupos I a V especificados nas diretivas da API (Base Oil Interchangeability Guidelines do American Petroleum Institute (API)) ou seus equivalentes de acordo com a classificação ATIEL (Association Technique de l'Industrie Européenne des Lubrifiants) tais como resumidos abaixo:

	Teor em compostos saturados*	Teor em enxofre**	Índice de viscosidade (VI)***
Grupo I Óleos minerais	< 90 %	> 0.03 %	80 ≤ VI < 120
Grupo II Óleos hidrocraqueados	≥ 90 %	≤ 0.03 %	80 ≤ VI < 120
Grupo III Óleos hidrocraqueados ou hidro-isomerizados	≥ 90 %	≤ 0.03 %	≥ 120
Grupo IV	(PAO) Polialfaolefinas		
Grupo V	Ésteres e outras bases não incluídas nas bases grupos I a IV		

*medido de acordo com a norma ASTM D2007

** medido de acordo com as normas ASTM D2622, ASTM D4294, ASTM D4927 e ASTM D3120.

*** medido de acordo com a norma ASTM D2270.

- [0405] As composições da invenção podem compreender um ou vários óleos lubrificantes. O óleo lubrificante ou a mistura de óleo lubrificante é o ingrediente majoritário na composição lubrificante. Fala-se então de óleo de base lubrificante.

Por ingrediente majoritário, é entendido que o óleo lubrificante ou a mistura de óleos lubrificantes representa pelo menos 51 % em peso em relação ao peso total da composição.

[0406] De preferência, o óleo lubrificante ou a mistura de óleos lubrificantes representa pelo menos 70 % em peso e relação ao peso total da composição.

[0407] Em um modo de realização da invenção, o óleo lubrificante é escolhido no grupo formado pelos óleos do grupo I, do grupo II, do grupo III, do grupo IV, do grupo V da classificação API e por uma de suas misturas. De preferência, o óleo lubrificante é escolhido entre o grupo formado pelos óleos do grupo III, do grupo IV, do grupo V da classificação API e pela mistura dos mesmos. De preferência, o óleo lubrificante é um óleo do grupo III da classificação API. O óleo lubrificante tem uma viscosidade cinemática 100ºC medida de acordo com a norma ASTM D445 que vai de 2 a 150 cSt, de maneira preferida que vai de 5 a 15 cSt.

[0408] Os óleos lubrificantes podem ir do grau SAE 15 ao grau SAE 250, e de maneira preferida do grau SAE 20W ao grau SAE 50 (SAE significa Society of Automotive Engineers).

Aditivos funcionais

[0409] Em um modo de realização, a composição da invenção pode compreender por outro lado um aditivo funcional escolhido entre o grupo formado pelos detergentes, pelos aditivos antidesgaste, pelos aditivos de extrema pressão, pelos antioxidantes suplementares, pelos polímeros que melhoraram o índice de viscosidade, pelos melhoradores de ponto de escoamento, pelos antiespumas, pelos espessantes, pelos aditivos anticorrosão, pelos dispersantes, pelos modificadores de atritos e pelas misturas dos mesmos.

[0410] O ou os aditivos funcionais que são acrescentados à composição da invenção são escolhidos em função da utilização final da composição lubrificante. Esses aditivos podem ser introduzidos de dois modos diferentes:

[0411] - ou cada aditivo é acrescentado isoladamente e sequencialmente na composição,

[0412] - ou o conjunto dos aditivos é acrescentado simultaneamente na composição, os aditivos são nesse caso geralmente disponíveis sob a forma de um pacote, chamado de pacote de aditivos.

[0413] O aditivo funcional ou as misturas de aditivos funcionais, quando eles estão presentes, representam de 0,1 a 10 % em peso em relação ao peso total da composição.

Os detergentes:

[0414] Esses aditivos reduzem a formação de depósitos na superfície das peças metálicas por dissolução dos produtos secundários de oxidação e de combustão. Os detergentes utilizáveis nas composições lubrificantes de acordo com a presente invenção são bem conhecidos pelo profissional. Os detergentes comumente utilizados na formulação de composições lubrificantes são tipicamente compostos aniônicos que compreendem uma longa cadeia de hidrocarboneto lipofílica e uma cabeça hidrofílica. O cátion associado é tipicamente um cátion metálico de um metal alcalino ou alcalino-terroso. Os detergentes são preferentemente escolhido entre os sais de metais alcalinos ou alcalino-terrosos de ácidos carboxílicos, sulfonatos, salicilatos, naftenatos, assim como os sais de fenatos. Os metais alcalinos e alcalino-terrosos são preferencialmente o cálcio, o magnésio, o sódio ou o bário. Esses sais metálicos podem conter o metal em quantidade aproximadamente estequiométrica ou então em excesso (em quantidade superior à quantidade estequiométrica). Nesse último caso, se lida com detergentes ditos sobrebasificados. O metal em excesso que traz o caráter sobrebasificado ao detergente se apresenta sob a forma de sais metálicos insolúveis no óleo, por exemplo carbonato, hidróxido, oxalato, acetato, glutamato, preferencialmente carbonato.

Os aditivos antidesgaste e os aditivos de extrema pressão:

[0415] Esses aditivos protegem as superfícies em atrito por formação de um filme protetor adsorvido sobre essas superfícies. Existe uma grande variedade de aditivos antidesgaste e de extrema pressão. A título ilustrativo é possível citar os aditivos fosfossulfurados como os alquiltiofosfatos metálicos, em especial os alquiltiofosfatos de zinco, e mais especificamente os dialquilditiofosfatos de zinco ou ZnDTP, os

fosfatos de aminas, os polissulfetos, notadamente as olefinas sulfuradas e os ditiocarbamatos metálicos.

Os antioxidantes:

[0416] Eses aditivos retardam a degradação da composição. A degradação da composição pode se traduzir pela formação de depósitos, pela presença de lamas, ou por um aumento da viscosidade da composição. Os antioxidantes agem como inibidores radicalares ou destruidores de hidroperóxidos. Entre os antioxidantes correntemente empregados são encontrados os antioxidantes de tipo fenólico ou aminado.

Os anticorrosivos:

[0417] Eses aditivos cobrem a superfície com um filme que impede o acesso do oxigênio à superfície do metal. Eles podem às vezes neutralizar os ácidos ou alguns produtos químicos para evitar a corrosão do metal. A título ilustrativo, podem ser citados por exemplo dimercaptotiadiazol (DMTD), os benzotriazóis, os fosfitos (captura do enxofre livre).

Os polímeros que melhoraram o índice de viscosidade:

[0418] Eses aditivos permitem garantir uma boa resistência a frio e uma viscosidade mínima em alta temperatura da composição. A título ilustrativo, é possível citar por exemplo os ésteres polímeros, as olefinas copolímeros (OCP), os homopolímeros ou copolímeros do estireno, do butadieno ou do isopreno e os polimetacrilatos (PMA).

Os melhoradores de ponto de escoamento:

[0419] Eses aditivos melhoraram o comportamento a frio das composições, desacelerando para isso a formação de cristais de parafina. Eles são por exemplo polimetacrilatos de alquila, poliacrilatos, poliarilamidas, polialquilfenóis, polialquinafthalenos e poliestirenos alquilados.

Os antiespuma:

[0420] Eses aditivos têm como efeito neutralizar o efeito dos detergentes. A título ilustrativo, podem ser citados os polimetilsiloxanos e os poliacrilatos.

Os espessantes:

[0421] Os espessantes são aditivos utilizados sobretudo para a lubrificação industrial e permitem formular lubrificantes de maior viscosidade do que as composições lubrificantes para motor. A título ilustrativo, podem ser citados os poliisobutenos que têm uma massa molar em peso de 10 000 a 100 000 g/mol.

Os dispersantes:

[0422] Esses aditivos asseguram a manutenção em suspensão e a evacuação dos contaminantes sólidos insolúveis constituídos pelos produtos secundários de oxidação que se formam no decorrer da utilização da composição. A título ilustrativo, podem ser citados por exemplo as succinimidas, os PIB (poliisobuteno) succinimidas e as bases de Mannich.

Os modificadores de atritos:

[0423] Esses aditivos melhoram o coeficiente de atrito da composição. A título ilustrativo, podem ser citados o ditiocarbamato de molibdênio, as aminas que têm pelo menos uma cadeia de hidrocarboneto de pelo menos 16 átomos de carbono, os ésteres de ácidos graxos e de polióis tais como os ésteres de ácidos graxos e de glicerol, em especial o glicerol monooleato.

Processo de preparação das composições lubrificantes da invenção

[0424] As composições lubrificantes da invenção são preparadas por meios bem conhecidos pelo profissional. Por exemplo, basta que o profissional notadamente:

[0425] - extraia uma quantidade desejada de uma solução que compreende o copolímero aleatório polidiol A1 tal como definido acima, notadamente aquele que resulta da copolimerização de pelo menos um monômero de fórmula (I) com pelo menos um monômero de fórmula (II-A) e pelo menos um monômero de fórmula (II-B);

[0426] - extraia uma quantidade desejada de uma solução que compreende o copolímero aleatório A2 poli(éster borônico) tal como definido precedentemente;

[0427] - extraia uma quantidade desejada de uma solução que compreende o composto exógeno A4 tal como definido acima;

[0428] - misture ou simultaneamente, ou sequencialmente as três soluções extraídas em um óleo de base lubrificante, para obter a composição da invenção.

[0429] A ordem de adição dos compostos não tem influência na execução do processo de preparação da composição lubrificante.

Propriedades das composições lubrificantes de acordo com a invenção

[0430] As composições lubrificantes da invenção resultam da mistura de polímeros associativos que apresentam a propriedade de aumentar a viscosidade do óleo lubrificante por associações, e notadamente em certos casos por reticulações. As composições lubrificantes de acordo com a invenção apresentam a vantagem de que essas associações ou reticulações são termorreversíveis e de que a taxa de associação ou de reticulação pode ser controlada graças à adição de um composto diol suplementar.

[0431] O profissional sabe ajustar os diferentes parâmetros dos diferentes constituintes da composição para obter uma composição lubrificante da qual a viscosidade aumenta quando a temperatura aumenta e para assim modular sua viscosidade e seu comportamento reológico. A quantidade de ligações éster borônico (ou liame éster borônico) que pode se estabelecer entre os copolímeros aleatórios polidióis A1 e os compostos A2, notadamente o copolímero aleatório éster borônico A2, é ajustada pelo profissional por meio de uma seleção apropriada do copolímero aleatório polidiol A1, notadamente aquele que resulta da copolimerização de pelo menos um monômero de fórmula (I) com pelo menos um monômero de fórmula (II-A) e pelo menos um monômero de fórmula (II-B), do composto A2, notadamente o copolímero aleatório éster borônico A2, do composto exógeno A4, e notadamente da porcentagem molar de composto exógeno A4.

[0432] Por outro lado, o profissional sabe selecionar a estrutura do composto A2, notadamente do copolímero aleatório éster borônico), em função da estrutura do copolímero aleatório A1, notadamente aquele que resulta da copolimerização de pelo menos um monômero de fórmula (I) com pelo menos um monômero de fórmula (II-A) e pelo menos um monômero de fórmula (II-B). De preferência, quando no copolímero aleatório A1, notadamente aquele que resulta da copolimerização de pelo menos um monômero de fórmula (I) com pelo menos um monômero de fórmula (II-A) e pelo menos um monômero de fórmula (II-B), que compreende pelo menos um monômero M1 no qual $y = 1$, então o composto A2 de fórmula geral (III) ou o

copolímero A2 que compreende pelo menos um monômero M3 de fórmula (IV) será escolhido de preferência com $w_1 = 1$, $w_2 = 1$ e $t = 1$, respectivamente.

[0433] Por outro lado, o profissional sabe ajustar notadamente:

[0434] - a porcentagem molar de monômero M1 que porta funções dióis no copolímero aleatório polidiol A1, notadamente aquele que resulta da copolimerização de pelo menos um monômero de fórmula (I) com pelo menos um monômero de fórmula (II-A) e pelo menos um monômero de fórmula (II-B),

[0435] - a porcentagem molar de monômero M3 que porta funções éster borônico no copolímero aleatório éster borônico A2,

[0436] - o comprimento médio das cadeias laterais do copolímero aleatório polidiol A1, notadamente aquele que resulta da copolimerização de pelo menos um monômero de fórmula (I) com pelo menos um monômero de fórmula (II-A) e pelo menos um monômero de fórmula (II-B),

[0437] - o comprimento médio das cadeias laterais do copolímero aleatório éster borônico A2,

[0438] - o comprimento do monômero M3 do copolímero aleatório éster borônico A2,

[0439] - o grau de polimerização médio em número dos copolímeros aleatórios polidiol A1, notadamente aquele que resulta da copolimerização de pelo menos um monômero de fórmula (I) com pelo menos um monômero de fórmula (II-A) e pelo menos um monômero de fórmula (II-B), e dos copolímeros aleatórios ésteres borônicos A2,

[0440] - a porcentagem mássica do copolímero aleatório polidióis A1, notadamente aquele que resulta da copolimerização de pelo menos um monômero de fórmula (I) com pelo menos um monômero de fórmula (II-A) e pelo menos um monômero de fórmula (II-B),

[0441] - a porcentagem mássica do copolímero aleatório éster borônico A2,

[0442] - a porcentagem molar do composto exógeno A4 em relação às funções éster borônico do composto A2, notadamente do copolímero aleatório poliéster borônico),

[0443] - ...

[0444] Vantajosamente, o teor em copolímero aleatório A1, notadamente aquele que resulta da copolimerização de pelo menos um monômero de fórmula (I) com pelo menos um monômero de fórmula (II-A) e pelo menos um monômero de fórmula (II-B) a composição lubrificante vai de 0,25 % a 20 % em peso em relação ao peso total da composição lubrificante, de preferência de 1 % a 10 % em peso em relação ao peso total da composição lubrificante.

[0445] Vantajosamente, o teor em composto A2, notadamente o teor em copolímero aleatório éster borônico, vai de 0,25 % a 20 % em peso em relação ao peso total da composição lubrificante, de preferência de 0,5 a 10 % em peso em relação ao peso total da composição lubrificante.

[0446] Preferencialmente, a razão mássica (razão A1/A2) entre o copolímero aleatório polidiol A1, notadamente aquele que resulta da copolimerização de pelo menos um monômero de fórmula (I) com pelo menos um monômero de fórmula (II-A) e pelo menos um monômero de fórmula (II-B), e composto A2, notadamente o copolímero aleatório éster borônico, vai de 0,001 a 100, de preferência de 0,05 a 20, de maneira ainda mais preferida de 0,1 a 10, de maneira mais preferida de 0,2 a 5.

[0447] Em um modo de realização, a soma das massas do copolímero aleatório A1, notadamente aquele que resulta da copolimerização de pelo menos um monômero de fórmula (I) com pelo menos um monômero de fórmula (II-A) e pelo menos um monômero de fórmula (II-B), e do composto A2, notadamente do copolímero aleatório éster borônico, vai de 0,5 a 20 % em relação à massa total da composição lubrificante, de preferência de 4 % a 15 % em relação à massa total da composição lubrificante e a massa de óleo lubrificante vai de 60 % a 99 % em relação à massa total da composição lubrificante.

[0448] Em um modo de realização, a porcentagem molar de composto exógeno A4 na composição lubrificante vai de 0,05 % a 5000 %, de preferência vai de 0,1 % a 1000 %, de maneira mais preferida de 0,5 % a 500 %, de maneira ainda mais preferida de 1 % a 150 % em relação às funções éster borônico do composto A2, notadamente do copolímero aleatório poli(éster borônico).

[0449] Em um modo de realização, a composição lubrificante da invenção resulta da mistura de:

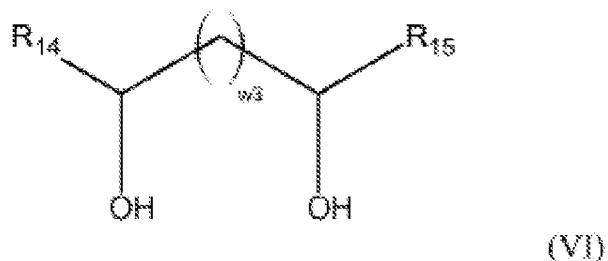
- [0450] -0,5 % a 20 % em peso de pelo menos um copolímero aleatório polidiol A1 tal como definido precedentemente, em relação ao peso total da composição lubrificante;
- [0451] - 0,5 % a 20 % em peso de pelo menos um composto A2 tal como definido precedentemente, notadamente em copolímero aleatório éster borônico; em relação ao peso total da composição lubrificante; e
- [0452] - 0,001 % a 0,5 % em peso de pelo menos um composto exógeno A4 tal como definido precedentemente, em relação ao peso total da composição lubrificante, e
- [0453] - 60 % a 99 % em peso de pelo menos um óleo lubrificante tal como definido precedentemente, em relação ao peso total da composição lubrificante.
- [0454] Em um outro modo de realização, a composição lubrificante da invenção resulta da mistura de:
- [0455] -0,5 % a 20 % em peso de pelo menos um copolímero aleatório polidiol A1 tal como definido precedentemente, em relação ao peso total da composição lubrificante;
- [0456] - 0,5 % a 20 % em peso de pelo menos um composto A2 tal como definido precedentemente, notadamente em copolímero aleatório éster borônico; em relação ao peso total da composição lubrificante; e
- [0457] - 0,001 % a 0,5 % em peso de pelo menos um composto exógeno A4 tal como definido precedentemente, em relação ao peso total da composição lubrificante, e
- [0458] - 0,5 % a 15 % em peso de pelo menos um aditivo funcional tal como definido precedentemente, em relação ao peso total da composição lubrificante, e
- [0459] - 60 % a 99 % em peso de pelo menos um óleo lubrificante tal como definido precedentemente, em relação ao peso total da composição lubrificante.
- [0460] Processo para modular a viscosidade de uma composição lubrificante.
- [0461] Um outro objeto da presente invenção é um processo para modular a viscosidade de uma composição lubrificante, o processo compreendendo pelo menos:

[0462] - o fornecimento de uma composição lubrificante que resulta da mistura de pelo menos um óleo lubrificante, de pelo menos um copolímero aleatório polidiol A1 e de pelo menos um copolímero aleatório A2 que compreende pelo menos duas funções ésteres borônicos e que pode se associar com o dito copolímero aleatório polidiol A1 por pelo menos uma reação de transesterificação,

[0463] - a adição na dita composição lubrificante de pelo menos um composto exógeno A4 escolhido entre os 1,2-dióis e os 1,3-dióis.

[0464] Para “modular a viscosidade de uma composição lubrificante”, é entendida no sentido da presente invenção, uma adaptação da viscosidade a uma temperatura dada em função da utilização da composição lubrificante. Isso é obtido adicionando-se um composto exógeno A4 tal como definido precedentemente. Esse composto permite controlar a taxa de associação e de reticulação dos dois copolímeros polidiol A1 e poli(éster borônico) A2.

[0465] De preferência, esses 1,2-diol ou 1,3-dióis têm como fórmula geral (VI):



[0466] com:

[0467] - w_3 um número inteiro igual a 0 ou 1;

[0468] - R_{14} e R_{15} idênticos ou diferentes escolhidos entre o grupo formado pelo hidrogênio e um grupo hidrocarboneto que tem de 1 a 24 átomos de carbono.

[0469] Em um modo de realização, esses 1,2-diol ou 1,3-dióis têm como fórmula geral (VI) na qual:

[0470] - w_3 é um número inteiro igual a 0 ou 1;

[0471] - R_{14} e R_{15} são diferentes, um dos grupos R_{14} ou R_{15} é H e o outro grupo R_{14} ou R_{15} é uma cadeia de hidrocarboneto, de preferência um grupo alquila linear, que tem de 1 a 24 átomos de carbono, de preferência entre 4 e 18 átomos de carbono, de preferência entre 6 e 12 átomos de carbono.

[0472] As definições e preferências relativas aos óleos lubrificantes, aos copolímeros aleatórios A1, notadamente aquele que resulta da copolimerização de pelo menos um monômero de fórmula (I) com pelo menos um monômero de fórmula (II-A) e pelo menos um monômero de fórmula (II-B), aos copolímeros aleatórios éster borônico A2 e aos compostos exógenos A4 se aplicam também aos processos para modular a viscosidade de uma composição lubrificante.

[0473] Outros objetos de acordo com a invenção

[0474] Um outro objeto da presente invenção é a utilização da composição lubrificante tal como definida acima para lubrificar uma peça mecânica.

[0475] Na sequência da descrição, as porcentagens são expressas em peso em relação ao peso total da composição lubrificante.

[0476] As composições da invenção são utilizáveis para lubrificar as superfícies das peças que são encontradas classicamente em um motor, tais como o sistema de êmbolos, segmentos, camisas.

[0477] Assim um outro objeto da presente invenção é uma composição para lubrificar pelo menos um motor, a dita composição compreendendo, notadamente consiste essencialmente em uma composição que resulta da mistura de:

[0478] - 97 % a 99,98 % em peso de um óleo lubrificante; e

[0479] - 0,1 % a 3 % em peso de pelo menos um copolímero aleatório A1 tal como definido precedentemente, notadamente aquele que resulta da copolimerização de pelo menos um monômero de fórmula (I) com pelo menos um monômero de fórmula (II-A) e pelo menos um monômero de fórmula (II-B), de pelo menos um copolímero aleatório éster borônico A2 tal como definido precedentemente; e

[0480] - 0,001 % a 0,1 % em peso de pelo menos um composto exógeno A4 tal como definido precedentemente;

[0481] a composição tendo uma viscosidade cinemática a 100°C medida de acordo com a norma ASTM D445 que vai de 3,8 a 26,1 cSt; as porcentagens em peso sendo expressas em relação ao peso total da dita composição.

[0482] Em uma composição para lubrificar pelo menos um motor tal como definida acima, os copolímeros aleatórios A1, notadamente aquele que resulta da

copolimerização de pelo menos um monômero de fórmula (I) com pelo menos um monômero de fórmula (II-A) e pelo menos um monômero de fórmula (II-B), e os copolímeros aleatórios éster borônico A2 tais como definidos precedentemente podem se associar e se permitar de maneira termorreversível em presença do composto exógeno A4; mas eles não formam redes tridimensionais. Eles não são reticulados.

[0483] Em um modo de realização, a composição para lubrificar pelo menos um motor compreende por outro lado pelo menos um aditivo funcional escolhido entre o grupo formado pelos detergentes, pelos aditivos antidesgaste, pelos aditivos de extrema pressão, pelos antioxidantes suplementares, pelos aditivos anticorrosão, pelos polímeros que melhoraram o índice de viscosidade, pelos melhoradores de ponto de escoamento, pelos antiespuma, pelos espessantes, pelos dispersantes, pelos modificadores de atritos e pelas misturas dos mesmos.

[0484] Em um modo de realização da invenção, a composição para lubrificar pelo menos um motor, a dita composição compreendendo, notadamente consiste essencialmente em uma composição que resulta da mistura de:

[0485] - 82 % a 99 % em peso de um óleo lubrificante; e

[0486] - 0,1 % a 3 % em peso de pelo menos um copolímero aleatório A1 tal como definido precedentemente, notadamente aquele que resulta da copolimerização de pelo menos um monômero de fórmula (I) com pelo menos um monômero de fórmula (II-A) e pelo menos um monômero de fórmula (II-B), de pelo menos um copolímero aleatório éster borônico A2 tal como definido precedentemente; e

[0487] - 0,001 % a 0,1 % em peso de pelo menos um composto exógeno A4 tal como definido precedentemente;

[0488] - 0,5 % a 15 % em peso de pelo menos um aditivo funcional escolhido entre o grupo formado pelos detergentes, pelos aditivos antidesgaste, pelos aditivos de extrema pressão, pelos antioxidantes suplementares, pelos aditivos anticorrosão, pelos polímeros que melhoraram o índice de viscosidade, pelos melhoradores de ponto de escoamento, pelos antiespuma, pelos espessantes, pelos dispersantes, pelos modificadores de atritos e pelas misturas dos mesmos;

[0489] a composição tendo uma viscosidade cinemática a 100°C medida de acordo com a norma ASTM D445 que vai de 3,8 a 26,1 cSt; as porcentagens em peso sendo expressas em relação ao peso total da dita composição.

[0490] As definições e preferências relativas aos óleos lubrificantes, aos copolímeros aleatórios A1, notadamente aquele que resulta da copolimerização de pelo menos um monômero de fórmula (I) com pelo menos um monômero de fórmula (II-A) e pelo menos um monômero de fórmula (II-B), aos copolímeros aleatórios éster borônico A2 e aos compostos exógenos A4 se aplicam também às composições para lubrificar pelo menos um motor.

[0491] Um outro objeto da presente invenção é uma composição para lubrificar pelo menos uma transmissão, tal como as caixas de marchas manuais ou automáticas.

[0492] Assim, um outro objeto da presente invenção é uma composição para lubrificar pelo menos uma transmissão, a dita composição compreendendo, notadamente consiste essencialmente em uma composição que resulta da mistura de:

[0493] - 85 % a 99,49 % em peso de um óleo lubrificante; e

[0494] - 0,5 % a 15 % em peso de pelo menos um copolímero aleatório A1 tal como definido precedentemente, notadamente aquele que resulta da copolimerização de pelo menos um monômero de fórmula (I) com pelo menos um monômero de fórmula (II-A) e pelo menos um monômero de fórmula (II-B), de pelo menos um copolímero aleatório éster borônico A2 tal como definido precedentemente; e

[0495] - 0,001 % a 0,1 % em peso de pelo menos um composto exógeno A4 tal como definido precedentemente;

[0496] a composição tendo uma viscosidade cinemática a 100°C medida de acordo com a norma ASTM D445 que vai de 4,1 a 41 cSt; as porcentagens em peso sendo expressas em relação ao peso total da dita composição.

[0497] Em uma composição para lubrificar pelo menos uma transmissão tal como definida acima, aos copolímeros aleatórios A1, notadamente aquele que resulta da copolimerização de pelo menos um monômero de fórmula (I) com pelo

menos um monômero de fórmula (II-A) e pelo menos um monômero de fórmula (II-B), e os copolímeros aleatórios éster borônico A2 tais como definidos precedentemente podem se associar e se permutar de maneira termorreversível em presença do composto exógeno A4; mas eles não formam redes tridimensionais. Eles não são reticulados.

[0498] Em um modo de realização a composição para lubrificar pelo menos uma transmissão compreende por outro lado pelo menos um aditivo funcional escolhido entre o grupo formado pelos detergentes, pelos aditivos antidesgaste, pelos aditivos de extrema pressão, pelos antioxidantes suplementares, pelos aditivos anticorrosão, pelos polímeros que melhoraram o índice de viscosidade, pelos melhoradores de ponto de escoamento, pelos antiespumas, pelos espessantes, pelos dispersantes, pelos modificadores de atritos e pelas misturas dos mesmos.

[0499] Em um modo de realização da composição para lubrificar pelo menos uma transmissão, a dita composição compreendendo, notadamente consiste essencialmente em uma composição que resulta da mistura de:

[0500] - 70 % a 99,39 % em peso de um óleo lubrificante; e

[0501] - 0,5 % a 15 % em peso de pelo menos um copolímero aleatório A1 tal como definido precedentemente, notadamente aquele que resulta da copolimerização de pelo menos um monômero de fórmula (I) com pelo menos um monômero de fórmula (II-A) e pelo menos um monômero de fórmula (II-B), de pelo menos um copolímero aleatório éster borônico A2 tal como definido precedentemente; e

[0502] - 0,001 % a 0,1 % em peso de pelo menos um composto exógeno A4 tal como definido precedentemente;

[0503] - 0,1 % a 15 % em peso de pelo menos um aditivo funcional escolhido entre o grupo formado pelos detergentes, pelos aditivos antidesgaste, pelos aditivos de extrema pressão, pelos antioxidantes suplementares, pelos aditivos anticorrosão, pelos polímeros que melhoraram o índice de viscosidade, pelos melhoradores de ponto de escoamento, pelos antiespumas, pelos espessantes, pelos dispersantes, pelos modificadores de atritos e pelas misturas dos mesmos;

[0504] a composição tendo uma viscosidade cinemática a 100°C medida de acordo com a norma ASTM D445 que vai de 4,1 a 41 cSt; as porcentagens em peso sendo expressas em relação ao peso total da dita composição.

[0505] As definições e preferências relativas aos óleos lubrificantes, aos copolímeros aleatórios A1, notadamente aquele que resulta da copolimerização de pelo menos um monômero de fórmula (I) com pelo menos um monômero de fórmula (II-A) e pelo menos um monômero de fórmula (II-B), aos copolímeros aleatórios éster borônico A2 e aos compostos exógenos A4 se aplicam também às composições para lubrificar pelo menos uma transmissão.

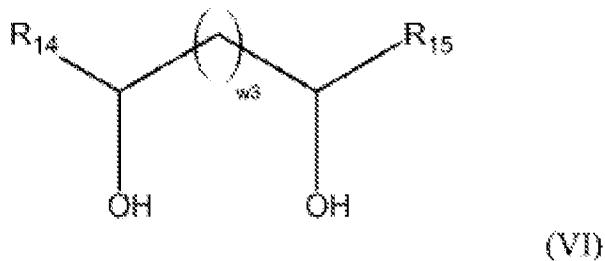
[0506] As composições da invenção podem ser utilizadas para os motores ou transmissões dos veículos leves, dos veículos pesados, mas também de navios.

[0507] Um outro objeto da presente invenção é um processo de lubrificação de pelo menos uma peça mecânica, notadamente pelo menos um motor ou pelo menos uma transmissão, o dito processo compreendendo uma etapa na qual a dita peça mecânica é colocada em contato com pelo menos uma composição lubrificante tal como definida acima.

[0508] As definições e preferências relativas aos óleos lubrificantes, aos copolímeros aleatórios A1, notadamente aquele que resulta da copolimerização de pelo menos um monômero de fórmula (I) com pelo menos um monômero de fórmula (II-A) e pelo menos um monômero de fórmula (II-B), aos copolímeros aleatórios éster borônico A2 e aos compostos exógenos A4 se aplicam também ao processo de lubrificação de pelo menos uma peça mecânica.

[0509] Um outro objeto da presente invenção se refere à utilização de pelo menos um composto escolhido entre os 1,2-dióis ou ao 1,3-dióis para modular a viscosidade de uma composição lubrificante, a dita composição lubrificante resultando da mistura de pelo menos um óleo lubrificante, de pelo menos um copolímero aleatório polidiol A1 e de pelo menos um copolímero aleatório A2 que compreende pelo menos duas funções ésteres borônicos e que pode se associar com o dito copolímero aleatório polidiol A1 por pelo menos uma reação de transesterificação.

[0510] De preferência, esses 1,2-diol ou 1,3-dióis têm como fórmula geral (VI):



- [0511] com:
- [0512] - w_3 um número inteiro igual a 0 ou 1;
- [0513] - R_{14} e R_{15} idênticos ou diferentes escolhidos entre o grupo formado pelo hidrogênio e um grupo hidrocarboneto que tem de 1 a 24 átomos de carbono.
- [0514] Em um modo de realização, esses 1,2-diol ou 1,3-diols têm como fórmula geral (VI) na qual:
- [0515] - w_3 é um número inteiro igual a 0 ou 1;
- [0516] - R_{14} e R_{15} são diferentes, um dos grupos R_{14} ou R_{15} é H e o outro grupo R_{14} ou R_{15} é uma cadeia de hidrocarboneto, de preferência um grupo alquila linear, que tem de 1 a 24 átomos de carbono, de preferência entre 4 e 18 átomos de carbono, de preferência entre 6 e 12 átomos de carbono.

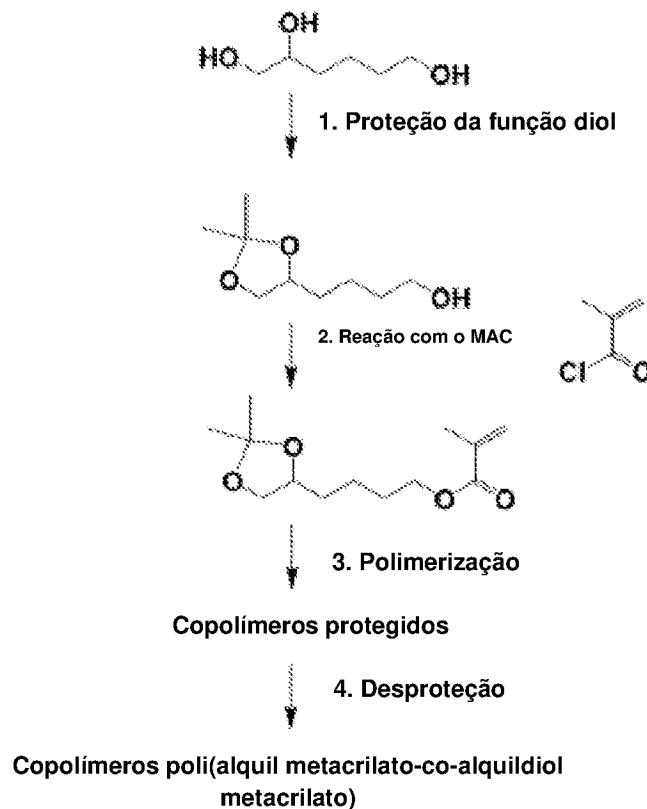
EXEMPLOS

- [0517] Os exemplos seguintes ilustram a invenção sem limitar a mesma.

1 Síntese de copolímeros aleatórios A1 portadores de função diol

1.1: A partir de um monômero portador de uma função diol protegida sob a forma de cetal

- [0518] Em um modo de realização, o copolímero aleatório A1 da invenção é obtido de acordo com o esquema de reação 10 seguinte:



Esquema 10

Síntese do monômero M1 portador de uma função diol protegida sob a forma de cetal

[0519] A síntese de um monômero metacrilato portador de uma função diol protegida sob a forma de cetal é efetuada em duas etapas (etapas 1 e 2 do esquema de reação 10) de acordo com o protocolo abaixo:

1^a etapa:

[0520] 42,1 g (314 mmol) de 1,2,6-hexano triol (1,2,6-HexTri) são introduzidos em um balão de 1 L. 5,88 g de peneira molecular (4 Å) são adicionados seguidos por 570 mL de acetona. 5,01 g (26,3 mmol) de ácido para-tolueno-sulfônico (pTSA) são em seguida lentamente adicionados. O meio de reação é deixado sob agitação durante 24 horas em temperatura ambiente. 4,48 g (53,3 mmol) de NaHCO₃ são então acrescentados. O meio de reação é deixado sob agitação durante 3 horas em temperatura ambiente antes de ser filtrado. O filtrado é então concentrado sob vácuo por meio de um evaporador rotativo até a obtenção de uma suspensão de cristais brancos. 500 mL de água são então acrescentados a essa suspensão. A solução

assim obtida é extraída com 4 x 300 mL de diclorometano. As fases orgânicas são agrupadas e secadas em MgSO₄. O solvente é em seguida inteiramente evaporado sob vácuo a 25°C por meio de um evaporador rotativo.

2ª etapa:

[0521] O produto assim obtido é em seguida introduzido em um balão de 1 L, encimado por uma ampola de bromo. Os objetos de vidro utilizados tendo sido previamente secos por uma noite dentro de uma estufa com termostato a 100°C. 500 mL de diclorometano anidro são em seguida introduzidos no balão seguidos por 36,8 g (364 mmol) de trietilamina. Uma solução de 39,0 g (373 mmol) de cloreto de metacriloila (MAC) em 50 mL de diclorometano anidro é introduzida na ampola de bromo. O balão é então colocado dentro de um banho de gelo para baixar a temperatura do meio de reação próximo de 0°C. A solução de cloreto de metacriloila é então acrescentada gota a gota sob forte agitação. Uma vez que a adição do cloreto de metacriloila terminou, o meio de reação é deixado sob agitação durante 1 hora a 0°C e depois durante 23 horas em temperatura ambiente. O meio de reação é em seguida transferido para um frasco de Erlenmeyer de 3 L e 1 L de diclorometano é acrescentado. A fase orgânica é em seguida lavada com 4 x 300 mL de água, 6 x 300 mL de uma solução aquosa de ácido clorídrico a 0,5 M, 6 x 300 mL de uma solução aquosa saturada de NaHCO₃ e de novo 4 x 300 mL de água. A fase orgânica é secada em MgSO₄, filtrada e depois concentrada sob vácuo com o auxílio de um evaporador rotativo para dar 64,9 g (rendimento de 85,3 %) de monômero diol protegido sob a forma de um líquido amarelo claro do qual as características são as seguintes:

[0522] ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ: 6,02 (singlet, 1H), 5,47 (singlet, 1H), 4,08 (triplet, J = 6,8 Hz, 2H), 4,05-3,98 (multiplet, 1H), 3,96 (doublet de doubletos, J = 6 Hz e J = 7,6 Hz, 1H), 3,43 (doubleto de doubletos, J = 7,2 Hz e J = 7,2 Hz, 1H), 1,86 (doubleto de doubletos, J = 1,2 Hz e J = 1,6 Hz, 3H), 1,69-1,33 (multiplet, 6H), 1,32 (singlet, 3H), 1,27 (singlet, 3H).

[0523] 1.1.2 Síntese de copolímeros metacrilatos que portam funções diol

[0524] A síntese dos copolímeros metacrilatos que portam funções diol é efetuada em duas etapas (etapas 3 e 4 do sistema de reação 10):

[0525] - Copolimerização de dois monômeros metacrilatos de alquila com um monômero metacrilato portador de uma função diol protegida sob a forma de cetal;

[0526] - Desproteção do copolímero.

[0527] Mais precisamente, a síntese do copolímero é efetuada de acordo com o protocolo seguinte:

[0528] 10,5 g (31,0 mmol) de metacrilato de estearila (StMA), 4,76 g (18,7 mmol) de metacrilato de laurila (LMA), 3,07 g (12,7 mmol) de metacrilato portador de uma função diol protegida sob a forma de cetal obtido de acordo com o protocolo descrito no parágrafo 1.1.1, 68,9 mg (0,253 mmol) de ditiobenzoato de cumila e 19,5 mL de anisol são introduzidos em um tubo Schlenk de 100 mL. O meio de reação é colocado sob agitação e 8,31 mg (0,0506 mmol) de azobisisobutironitrila (AIBN) em solução em 85 µL de anisol são introduzidos no tubo Schlenk. O meio de reação é em seguida desgaseificado durante 30 minutos fazendo-se para isso borbulhar argônio antes de ser levado a 65°C por um tempo de 16 horas. O tubo de Schlenk é colocado dentro de um banho de gelo para interromper a polimerização, e depois o polímero é isolado por precipitação no metanol, filtração e secagem sob vácuo a 30°C durante uma noite.

[0529] É obtido assim um copolímero que apresenta uma massa molar média em número (M_n) de 51 400 g/mol, um índice de polidispersividade (Ip) de 1,20 e um grau de polimerização médio em número (DP_n) de 184. Esses valores são respectivamente obtidos por cromatografia de exclusão estérica utilizando-se para isso o tetraidrofurano como eluente e uma calibração poliestireno e por acompanhamento da conversão em monômeros no decorrer da copolimerização.

[0530] A desproteção do copolímero é efetuada de acordo com o protocolo seguinte:

[0531] 7,02 g de copolímero que contém cerca de 20 % de função diol protegida obtidos precedentemente são introduzidos em um frasco de Erlenmeyer de 500 mL. 180 mL de dioxana são acrescentados e o meio de reação é colocado sob agitação a 30°C. 3 mL de uma solução aquosa de ácido clorídrico a 1 M e depois 2,5 mL de uma solução aquosa de ácido clorídrico 35 5 mássico são acrescentados gota a gota. O meio de reação se torna então ligeiramente opaco e 20 mL de THF ao introduzidos

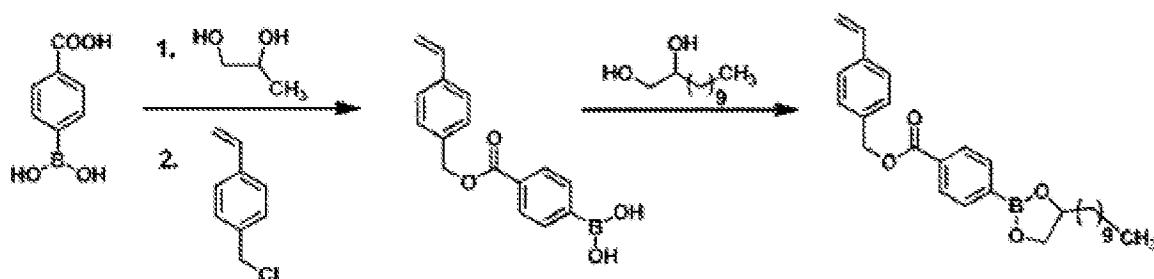
para tornar o meio completamente homogêneo e transparente. O meio de reação é então deixado sob agitação a 40°C durante 48 horas. O copolímero é recuperado por uma precipitação em metanol, filtração e secagem sob vácuo a 30°C durante uma noite.

[0532] É obtido um copolímero poli(alquil metacrilato-co-alquildiol metacrilato) que contém cerca de 20 % molar de unidades monômeros diol M1, e que apresenta um comprimento médio das cadeias alquilas pendentes de 13,8 átomos de carbono.

Síntese do copolímero poli(alquil metacrilato-co-monômero éster borônico)

2.1: Síntese do monômero ácido borônico

[0533] O monômero éster borônico é sintetizado de acordo com o esquema de reação 11 seguinte:



Esquema 11

[0534] O monômero é obtido de acordo com o protocolo em duas etapas:

[0535] A primeira etapa consiste em sintetizar um ácido borônico e a segunda etapa consiste em obter um monômero éster borônico.

1^a etapa:

[0536] O ácido 4-carboxifenilborônico (CPBA) (5,01 g; 30,2 mmol) é introduzido em um bêquer de 1 L seguido por 350 mL de acetona e o meio de reação é colocado sob agitação. 7,90 mL (439 mmol) de água são acrescentados gota a gota até a dissolução completa do ácido 4-carboxifenilborônico. O meio de reação é então transparente e homogêneo. O 1,2-propanodiol (2,78 g; 36,6 mmol) é em seguida lentamente acrescentado, seguido por um excesso de sulfato de magnésio a fim de capturar a água inicialmente introduzida assim como a água liberada pela condensação entre o CPBA e o 1,2-propanodiol. O meio de reação é deixado sob agitação durante 1 hora a 25°C antes de ser filtrado. O solvente é em seguida

eliminado do filtrado por meio de um evaporador rotativo. O produto assim obtido e 85 mL de DMSO são introduzidos em um balão de 250 mL. O meio de reação é colocado sob agitação e depois de homogeneização completa do meio de reação, 8,33 g (60,3 mmol de K₂CO₃ são acrescentados, O 4-(clorometil)estireno (3,34 g; 21,9 mmol) é então lentamente introduzido no balão. O meio de reação é transferido para um frasco de Erlenmeyer de 2 L, e depois 900 mL de água são acrescentados, A fase aquosa é extraída com 8 x 150 mL de acetato de etila. As fases orgânicas são regrupadas, e depois extraídas com 3 x 250 mL de água. A fase orgânica é secado em MgSO₄ e filtrada. O solvente é eliminado do filtrado por meio de um evaporador rotativo para dar o monômero ácido borônico (5,70 g; rendimento de 92,2 %) sob a forma de um pó branco, do qual as características são as seguintes:

[0537] ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ: 7,98 (dubleto, J = 5,6 Hz, 4H), 7,49 (dubleto, J = 4 Hz, 4H), 6,77 (dubleto de doubletos, J = 10,8 Hz e J = 17,6 Hz, 1H), 5,83 (dubleto de doubletos, J = 1,2 Hz e J = 17,6 Hz, 1H), 5,36 (singlet, 2H), 5,24 (dubleto de doubletos, J = 1,2 Hz e J = 11,2 Hz, 1H).

2^a etapa:

[0538] O monômero ácido borônico (5,7 g; 20,2 mmol) obtido por ocasião da primeira etapa e 500 mL de acetona são introduzidos em um frasco Erlenmeyer de 1 L. O meio de reação é colocado sob agitação e 2,6 mL (144 mmol) de água são acrescentados gota a gota até a dissolução completa do monômero ácido borônico. O meio de reação é então transparente e homogêneo. Uma solução de 1,2-dodecanodiol (5,32 g; 26,3 mmol) em 50 mL de acetona é em seguida lentamente acrescentada ao meio de reação, seguida por um excesso de sulfato de magnésio a fim de capturar a água inicialmente introduzida assim como a água liberada pela condensação entre o monômero ácido borônico e o 1,2-dodecanodiol. Depois de 3 horas sob agitação em temperatura ambiente, o meio de reação é filtrado. O solvente é em seguida eliminado do filtrado por meio de um evaporador rotativo para dar 10,2 g de uma mistura de monômero éster borônico e de 1,2-dodecanodiol sob a forma de um sólido amarelo claro.

[0539] As características são as seguintes:

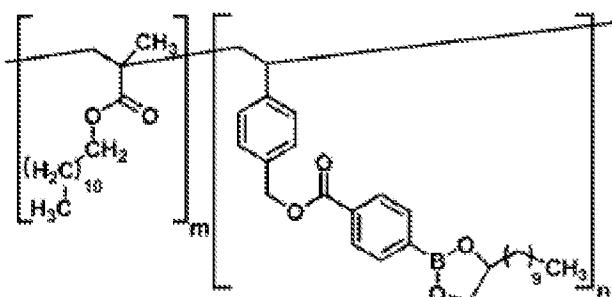
[0540] ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): Monômero éster borônico: δ : 8,06 (dubleto, $J = 8$ Hz, 2H), 7,89 (dubleto, $J = 8$ Hz, 2H), 7,51 (dubleto, $J = 4$ Hz, 4H), 6,78 (dubleto de doubletos, $J = 8$ Hz e $J = 16$ Hz, 1H), 5,84 (dubleto de doubletos, $J = 1,2$ Hz e $J = 17,6$ Hz, 1H), 5,38 (singlet 2H), 5,26 (dubleto de doubletos, $J = 1,2$ Hz e $J = 11,2$ Hz, 1H), 4,69-4,60 (multiplet, 1H), 4,49 (dubleto de doubletos, $J = 8$ Hz e $J = 9,2$ Hz, 1H), 3,99 (dubleto de doubletos, $J = 7,2$ Hz e $J = 9,2$ Hz, 1H), 1,78-1,34 (multiplet, 18 H), 0,87 (triplet, $J = 6,4$ Hz, 3H); 1,2-dodecanodiol: δ : 3,61-3,30 (multiplet, cerca de 1,62H), 1,78-1,34 (multiplet, cerca de 9,72 H), 0,87 (triplet, $J = 6,4$ Hz, cerca de 1,62H).

2.2 Síntese copolímero aleatório A2 poli(alquil metacrilato co-monômero éster borônico)

[0541] O copolímero aleatório A2 é obtido de acordo com o protocolo seguinte:

[0542] 2,09 g de uma mistura monômero éster borônico e 1,2-dodecanodiol precedentemente preparada (que contém 3,78 mmol de monômero éster borônico), 98,3 mg (0,361 mmol) de ditiobenzoato de cumila, 22,1 g (86,9 mmol) de metacrilato de laurila (LMA) e 26,5 mL de anisol são introduzidos em um tubo Schlenk de 100 mL. O meio de reação é colocado sob agitação e 11,9 mg (0,0722 mmol) de azobisisobutironitrila (AIBN) em solução em 120 μL de anisol são introduzidos no tubo Schlenk. O meio de reação é em seguida desgaseificado durante 30 minutos fazendo-se para isso borbulhar argônio antes de ser levado a 65°C por um tempo de 16 horas. O tubo de Schlenk é colocado dentro de um banho de gelo para interromper a polimerização, e depois o polímero é isolado por precipitação na acetona anidra, filtração e secagem sob vácuo a 30°C durante uma noite.

[0543] É obtido assim um copolímero que tem a estrutura seguinte:



[0544] com $m = 0,96$ e $n = 0,04$.

[0545] O copolímero éster borônico obtido apresenta uma massa molar média em número (M_n) igual a 37 200 g/mol, um índice de polidispersividade (Ip) igual a 1,24 e um grau de polimerização médio em número (DP_n) de 166. Esses valores são respectivamente obtidos por cromatografia de exclusão estérica utilizando-se para isso o tetraidrofurano como eluente e uma calibração poliestireno e por acompanhamento da conversão em monômeros no decorrer da copolimerização. Uma análise por RMN do próton do copolímero final dá uma composição de 4 % molar em monômero éster borônico e 96 % em metacrilato de laurila.

Estudos reológicos

3.1 Ingredientes para a formulação de composições A a H

Óleo de base lubrificante

[0546] O óleo de base lubrificante utilizado nas composições a testar é um óleo do grupo III da classificação API, comercializado por SK sob o nome Yubase 4. Ele apresenta as características seguintes:

[0547] - Sua viscosidade cinemática a 40°C medida de acordo com a norma ASTM D445 é de 19,57 cSt;

[0548] - Sua viscosidade cinemática medida a 100°C medida de acordo com a norma ASTM D445 é de 4,2357 cSt;

[0549] - Seu índice de viscosidade medido de acordo com a norma ASTM D2270 é de 122;

[0550] - Sua volatilidade Noack em porcentagem peso, medida de acordo com a norma DIN 51581 é de 14,5;

[0551] - Seu ponto de flash (flash point em inglês) em grau Celsius medido de acordo com a norma ASTM D92 é de 239°C;

[0552] - Seu ponto de escoamento (pour point em inglês) em grau Celsius medido de acordo com a norma ASTM D97 é de -15°C.

Copolímero aleatório polidiol A-1

[0553] Esse copolímero compreende 20 % molar de monômeros que têm funções dióis. O comprimento médio de cadeia lateral é de 13,8 átomos de carbono. Sua massa molar média em número é de 51 400 g/mol. Seu índice de polidispersividade é de 1,20. Seu grau de polimerização médio em número (DP_n) é

de 184. A massa molar média em número e o índice de polidispersividade são medidos por medição de cromatografia de exclusão estérica utilizando-se para isso uma calibração poliestireno. Esse copolímero é obtido de acordo com a execução do protocolo descrito no parágrafo 1 acima.

Copolímero aleatório A-2 éster borônico

[0554] Esse copolímero compreende 4 % molar de monômeros que têm funções ésteres borônicos. O comprimento médio de cadeia lateral é superior a 12 átomos de carbono. Sua massa molar média em número é de 37 200 g/mol. Seu índice de polidispersividade é de 1,24. Seu grau de polimerização médio em número (DPn) é de 166. Sua massa molar média em número e o índice de polidispersividade são medidos por medição de cromatografia de exclusão estérica utilizando-se para isso uma calibração poliestireno. Esse copolímero é obtido pela execução do protocolo descrito no parágrafo 2 acima.

Composto A-4:

[0555] O 1,2-dodecanodiol provém do fornecedor TCI®.

3.2 Formulação de composições para o estudo da viscosidade

A composição A (comparativo) é obtida da maneira seguinte:

[0556] Ela contém uma solução a 4,2 % mássica de um polímero polimetacrilato em um óleo de base lubrificante do grupo III da classificação API. O polímero tem uma massa molar média em número (M_n) igual a 106 000 g/mol, um índice de polidispersividade (I_p) igual a 3,06, um grau de polimerização médio em número de 466 e o comprimento médio das cadeias pendentes é de 14 átomos de carbono.

[0557] Esse polimetacrilato é utilizado como aditivo que melhora o índice de viscosidade.

[0558] 4,95 g de uma formulação que tem uma concentração mássica de 42 % desse polimetacrilato em um óleo de base do grupo III e 44,6 g de óleo de base do grupo III são introduzidos em um frasco. A solução assim obtida é mantida sob agitação a 90°C até a dissolução completa do polimetacrilato.

[0559] É obtida uma solução a 4,2 % mássico desse polimetacrilato.

[0560] Essa composição é utilizada como referência para o estudo da viscosidade. Ela representa o comportamento reológico das composições lubrificantes comercializados.

A composição B (comparativo) é obtida da maneira seguinte:

[0561] 6,75 g de copolímero polidiol A-1 e 60,7 g de um óleo de base do grupo III são introduzidos em um frasco. A solução assim obtida é mantida sob agitação a 90°C até a dissolução completa do polidiol A-1.

[0562] É obtida uma solução a 10 % mássico de copolímero polidiol A-1.

A composição C (comparativo) é obtida da maneira seguinte:

[0563] 6 g da solução a 10 % mássico do copolímero polidiol A-1 em um óleo de base do grupo III preparada precedentemente são introduzidos em um frasco. 0,596 g de poli(éster borônico) A-2 e 9,01 g de óleo de base do grupo III são acrescentados a essa solução. A solução assim obtida é mantida sob agitação a 90°C até a dissolução completa do poli(éster borônico) A-2.

[0564] É obtida uma solução a 3,8 % mássico de copolímero polidiol A-1 e 3,8 % mássico de copolímero poli(éster borônico) A-2.

A composição D (de acordo com a invenção) é obtida da maneira seguinte:

[0565] 7,95 g da composição C preparada precedentemente são introduzidos em um frasco. 19,2 mg de uma solução a 5 % mássico de 1,2 dodecanodiol (composto A-4) em um óleo de base do grupo III são acrescentados a essa solução. A solução assim obtida é mantida sob agitação a 90°C durante duas horas.

[0566] É obtida uma solução a 3,8 % mássico de copolímero polidiol A-1, 3,8 % mássico de copolímero poli(éster borônico) A-2 e 10 % molar de 1,2-dodecanodiol livre (composto A-4) em relação às funções éster borônico do copolímero poli(éster borônico) A-2.

A composição E (de acordo com a invenção) é obtida da maneira seguinte:

[0567] 4,04 g da composição C preparada precedentemente são introduzidos em um frasco. 97,6 mg de uma solução a 5 % mássico de 1,2 dodecanodiol (composto A-4) em um óleo de base do grupo III são acrescentados a essa solução. A solução assim obtida é mantida sob agitação a 90°C durante duas horas.

[0568] É obtida uma solução a 3,8 % mássico de copolímero polidiol A-1, 3,8 % mássico de copolímero poli(éster borônico) A-2 e 100 % molar de 1,2-dodecanodiol livre (composto A-4) em relação às funções éster borônico do copolímero poli(éster borônico) A-2.

A composição F (comparativo) é obtida da maneira seguinte:

[0569] 0,80 g de copolímero poli(éster borônico) A-2 e 7,21 g de um óleo de base do grupo III são introduzidos em um frasco. A solução assim obtida é mantida sob agitação a 90°C até a dissolução completa do polímero.

[0570] É obtida uma solução a 10 % mássico de copolímero poli(éster borônico) A-2.

A composição G (comparativo) é obtida da maneira seguinte:

[0571] 0,416 g de copolímero polidiol A-1 e 0,46 g de copolímero poli(éster borônico) A-2, e depois 8,01 g de um óleo de base do grupo III são introduzidos em um frasco. A solução assim obtida é mantida sob agitação a 90°C até a dissolução completa dos polímeros.

[0572] É obtida uma solução a 4,7 % mássico de copolímero polidiol A-1 e 5.2 % mássico de copolímero poli(éster borônico) A-2.

A composição H (de acordo com a invenção) é obtida da maneira seguinte:

[0573] 2,00 g da solução G são introduzidos em um frasco. 40,5 mg de uma solução a 5 % mássico de 1,2 dodecanodiol (composto A-4) são acrescentados. A solução assim obtida é mantida sob agitação a 90°C durante duas horas.

[0574] É obtida uma solução a 4,7 % mássico de copolímero polidiol A-1, 5,2 % mássico de copolímero poli(éster borônico) A-2 e 66 % molar de 1,2-dodecanodiol em relação às funções éster borônico do copolímero poli(éster borônico) A-2.

3.3 Aparelhagens e protocolos de medição da viscosidade

[0575] Os estudos reológicos foram efetuados com o auxílio de um reômetro de Couette MCR 501 de tensão controlada da empresa Anton Parr.

[0576] No caso das formulações de polímeros que não forma géis em um óleo de base do grupo II na faixa de temperatura do estudo (composições A a F), as medições de reologia foram realizadas utilizando-se para isso uma geometria cilíndrica de referência DG 26.7. A viscosidade foi medida em função da velocidade

de cisalhamento para uma gama de temperatura que varia de 10°C a 110°C. Para cada temperatura, a viscosidade do sistema foi medida em função da velocidade de cisalhamento de 0,01 a 1000 s⁻¹. As medições de viscosidade em função da velocidade de cisalhamento a T = 10°C, 20°C, 30°C, 50°C, 70°C, 90°C e 110°C foram realizadas (indo-se de 10°C a 110°C) seguidas por novas medições a 10°C e/ou 20°C a fim de avaliar a reversibilidade dos sistemas. Uma viscosidade média foi então calculada para cada temperatura utilizando para isso os pontos de medição situados na mesma plataforma.

[0577] A viscosidade relativa calculada de acordo com a fórmula seguinte:

$$\left(\eta_{relativa} = \frac{\eta_{solução}}{\eta_{óleo\ de\ base}} \right)$$

[0578] Foi escolhida para representar a evolução da viscosidade do sistema em função da temperatura, pois essa grandeza reflete diretamente a compensação à perda de viscosidade natural de um óleo de base do grupo III dos sistemas poliméricos estudados.

[0579] No caso das formulações de polímeros que formam géis em um óleo de base do grupo III na faixa de temperatura do estudo (composições G e H), as medições de reologia foram realizadas utilizando-se para isso uma geometria cone-plano de referência CP50 (diâmetro = 50 mm, ângulo 2°). O módulo elástico e o módulo viscoso foram medidos em função da temperatura para uma gama de temperatura que varia de 10°C a 110°C. A velocidade de aquecimento (e de resfriamento) foi fixada em 0.003°C/s, a frequência angular foi escolhida a 1 rad/s com a taxa de deformação de 1 %.

3.4 Resultados obtidos em reologia

[0580] A viscosidade das composições A a F foi estudada para uma faixa de temperaturas que vai de 10°C a 110°C. A viscosidade dessas composições está ilustrada nas figuras 5 e 6. O copolímero aleatório polidiol A-1, sozinho na composição B, não permite uma compensação da perda de viscosidade natural do óleo de base do grupo III. O mesmo acontece para o copolímero poli(éster borônico) A-2 quando esse copolímero é utilizado sozinho na composição F.

[0581] Quando o copolímero aleatório polidiol A-1 e o copolímero poli(éster borônico) A-2 estão presentes juntos na mesma composição lubrificante (composição C), é observada uma compensação da perda de viscosidade natural do óleo de base do grupo III maior do que aquela que resulta da adição do polímero polimetacrilato no óleo de base do grupo III (composição A).

[0582] Quando a composição (composição C) compreende por outro lado 10 % molar de 1,2-dodecanodiol livre (composto A-4) em relação às funções ésteres borônicos do copolímero poli(éster borônico) A-2 (composição D), é observada uma leve diminuição da viscosidade relativa em baixas temperaturas (temperaturas inferiores a 45°C) enquanto que a compensação da perda de viscosidade a quente é ligeiramente superior àquela da composição C que compreende o copolímero aleatório polidiol A-1 e o copolímero poli(éster borônico) A-2.

[0583] Quando a composição (composição C) compreende por outro lado 100 % molar de 1,2-dodecanodiol livre (composto A-4) em relação às funções ésteres borônicos do copolímero poli(éster borônico) A-2 (composição E), é observada uma baixa da viscosidade relativa em baixas temperaturas (temperaturas inferiores a 45°C). Nas temperaturas mais elevadas, a composição que resulta da mistura do copolímero aleatório polidiol A-1, do copolímero poli(éster borônico) A-2 e do 1,2-dodecanodiol (composto A-4) compensa a perda de viscosidade do óleo de base do grupo III de maneira comparável àquela obtida com o polímero polimetacrilato no óleo de base do grupo III (composição A). Assim, em presença do 1,2-dodecanodiol, as propriedades a frio da composição E foram melhoradas em relação àquelas da composição C. Por outro lado, a composição E conserva ainda a propriedade de compensar a perda de viscosidade do óleo de base do grupo III para temperaturas elevadas. O 1,2-dodecanodiol permite portanto modificar em função da temperatura, a viscosidade de uma composição lubrificante que resulta da mistura de pelo menos um copolímero aleatório polidiol A-1 e de pelo menos um copolímero aleatório A-2 poli(éster borônico) controlando para isso a taxa de associação das cadeias desses dois copolímeros.

[0584] O comportamento reológico das composições G e H foi estudado em função da temperatura (curva de histerese das figuras nº 7 e nº 8). Essas duas

composições resultam da mistura em um óleo de base do grupo III do copolímero aleatório polidiol A-1 e do copolímero aleatório A-2 poli(éster borônico). A composição H compreende por outro lado o 1,2-dodecanodiol (composto A-4).

[0585] A interseção das curvas G' e G'' ilustra a mudança de estado das composições, quer dizer a passagem de um estado líquido para um estado gelificado quando a temperatura aumenta e a passagem de um estado gelificado para um estado líquido quando a temperatura diminui.

[0586] Para a composição G (figura nº 7), é observado que a temperatura na qual a composição passa de um estado líquido para um estado gelificado é efetuada entre 95°C e 100°C. A essa temperatura, as cadeias dos copolímeros A-1 e A-2 se associam, se permутam e formam uma rede tridimensional reticulada. Quando a temperatura é diminuída, é observada uma nova mudança de estado para uma temperatura compreendida entre 65°C e 70°C. A composição passa de um estado gelificado para um estado líquido no qual as cadeias de copolímeros não se associam mais entre si.

[0587] Para a composição H (figura nº 8), é observada uma decalagem do valor da temperatura na qual a composição muda de estado. De fato, a composição H se gelifica para uma temperatura compreendida entre 105 e 110°C e passa para um estado líquido para uma temperatura compreendida entre 70°C e 75°C. O 1,2-dodecanodiol (composto A-4) permite modular o comportamento reológico da composição H.

REIVINDICAÇÕES

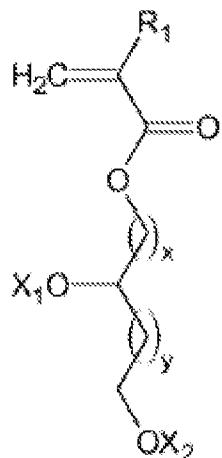
1. Composição de aditivos caracterizada pelo fato de que ela resulta da mistura de pelo menos:

- um copolímero aleatório polidiol A1,
- um copolímero aleatório A2 que compreende pelo menos duas funções ésteres borônicos e que pode se associar com o dito copolímero aleatório polidiol A1 por pelo menos uma reação de transesterificação,
- um composto exógeno A4 escolhido entre os 1,2-dióis e os 1,3-dióis.

2. Composição de aditivos de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a porcentagem molar de composto exógeno A4 em relação às funções éster borônico do copolímero aleatório A2 vai de 0,025 a 5000 %, de preferência vai de 0,1 % a 1000 %, de maneira ainda mais preferida de 0,5 % a 500 %, de maneira ainda mais preferida de 1 % a 150 %.

3. Composição de aditivos de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, caracterizada pelo fato de que o copolímero aleatório A1 resulta da copolimerização:

- de pelo menos um primeiro monômero M1 de fórmula geral (I)



(I)

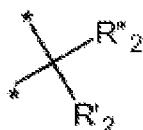
na qual:

- R₁ é escolhido entre o grupo formado por –H, –CH₃, e –CH₂–CH₃;
- x é um número inteiro que vai de 1 a 18; de preferência de 2 a 18;
- y é um número inteiro igual a 0 ou 1;

- X_1 e X_2 , idênticos ou diferentes, são escolhidos entre o grupo formado pelo hidrogênio, pela tetraidropiranila, pela metiloximetila, pela terc-butila, pela benzila, pela trimetilsilila e pela t-butila dimetilsilila;

ou então

- X_1 e X_2 formam com os átomos de oxigênio uma ponte de fórmula seguinte:



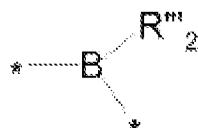
na qual:

- as estrelas (*) simbolizam as ligações aos átomos de oxigênio;

- R'_2 e R''_2 , idênticos ou diferentes, são escolhidos entre o grupo formado pelo hidrogênio e uma alquila com C_1-C_{11} , de preferência a metila;

ou então:

- X_1 e X_2 formam com os átomos de oxigênio um éster borônico de fórmula seguinte:

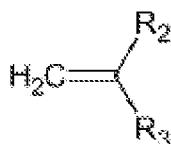


na qual:

- as estrelas (*) simbolizam as ligações aos átomos de oxigênio;

- R'''_2 é escolhido entre o grupo formado por uma arila com C_6-C_{18} , uma aralquila com C_7-C_{18} e uma alquila com C_2-C_{18} , de preferência uma arila com C_6-C_{18} ;

■ com pelo menos um segundo monômero M2 de fórmula geral (II):



(II)

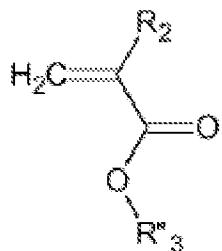
na qual:

- R_2 é escolhido entre o grupo formado por $-H$, $-CH_3$ e $-CH_2-CH_3$;

- R₃ é escolhido entre o grupo formado por uma arila com C₆-C₁₈, uma arila com C₆-C₁₈ substituída por um grupamento R'₃, -C(O)-O-R'₃; -O-R'₃, -S-R'₃ e -C(O)-N(H)-R'₃ com R'₃ um grupo alquila com C₁-C₃₀.

4. Composição de aditivos de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que o copolímero aleatório A1 resulta da copolimerização de pelo menos um monômero M1 com pelo menos dois monômeros M2 que têm grupos R₃ diferentes.

5. Composição de aditivos de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que um dos monômeros M2 do copolímero aleatório A1 tem como fórmula geral (II-A):



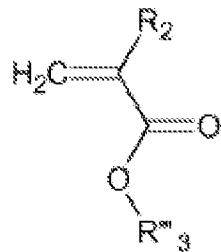
(II-A)

na qual:

- R₂ é escolhido entre o grupo formado por -H, -CH₃ e -CH₂-CH₃;

- R''₃ é um grupo alquila com C₁-C₁₄;

e o outro monômero M2 do copolímero aleatório A1 tem como fórmula geral (II-B):



(II-B)

na qual:

- R₂ é escolhido entre o grupo formado por -H, -CH₃ e -CH₂-CH₃;

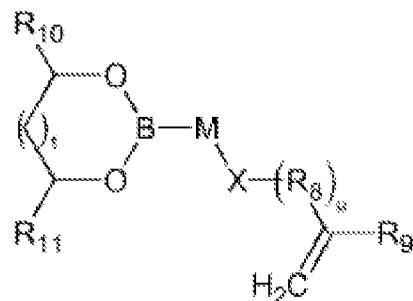
- R'''₃ é um grupo alquila com C₁₅-C₃₀.

6. Composição de aditivos de acordo com qualquer uma das reivindicações 3 a 5, caracterizada pelo fato de que as cadeias laterais do copolímero aleatório A1 têm um comprimento médio que vai de 8 a 20 átomos de carbono, de preferência de 9 a 15 átomos de carbono.

7. Composição de aditivos de acordo com qualquer uma das reivindicações 3 a 6, caracterizada pelo fato de que o copolímero aleatório A1 tem uma porcentagem molar de monômero M1 de fórmula (I) no dito copolímero que vai de 1 a 30 %, de preferência de 5 a 25 %, de maneira mais preferida que vai de 9 a 21 %.

8. Composição de aditivos de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato de que o copolímero aleatório A2 resulta da copolimerização:

- de pelo menos um monômero M3 de fórmula (IV):



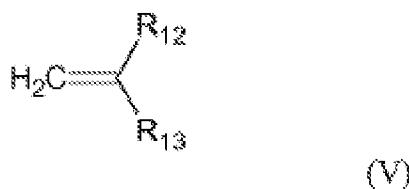
(IV)

na qual:

- t é um número inteiro igual a 0 ou 1;
- u é um número inteiro igual a 0 ou 1;
- M e R₈ são grupamentos de ligação divalentes, idênticos ou diferentes, escolhidos entre o grupo formado por uma arila com C₆-C₁₈, uma aralquila com C₇-C₂₄ e uma alquila com C₂-C₂₄, de preferência uma arila com C₆-C₁₈;
- X é uma função escolhida entre o grupo formado por -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-, -S-, -N(H)-, -N(R'₄)- e -O- com R'₄ uma cadeia hidrocarbonada que compreende de 1 a 15 átomos de carbono;
- R₉ é escolhido entre o grupo formado por -H, -CH₃ e -CH₂-CH₃;

- R₁₀ e R₁₁, idênticos ou diferentes, são escolhidos entre o grupo formado pelo hidrogênio e um grupo hidrocarboneto que tem de 1 a 24 átomos de carbono, de preferência entre 4 e 18 átomos de carbono, de preferência entre 6 e 14 átomos de carbono;

- com pelo menos um segundo monômero M4 de fórmula geral (V):



na qual:

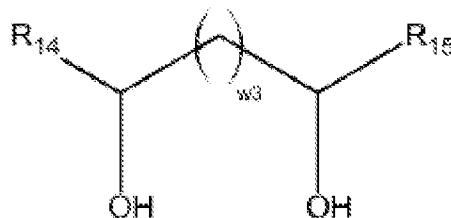
- R₁₂ é escolhido entre o grupo formado por –H, –CH₃ e –CH₂–CH₃;
- R₁₃ é escolhido entre o grupo formado por uma arila com C₆–C₁₈, uma arila com C₆–C₁₈ substituída por um grupamento R'₁₃, –C(O)–O–R'₁₃, –O–R'₁₃, –S–R'₁₃ e –C(O)–N(H)–R'₁₃ com R'₁₃ um grupo alquila com C₁–C₂₅.

9. Composição de aditivos de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de que a cadeia formada pelo encadeamento dos grupos R₁₀, M, X e (R₈)_u com u igual a 0 ou 1 do monômero de fórmula geral (IV) do copolímero aleatório A2 apresenta um número total de átomos de carbono que vai de 8 a 38, de preferência de 10 a 26.

10. Composição de aditivos de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 ou 9, caracterizada pelo fato de que as cadeias laterais do copolímero aleatório A2 têm um comprimento médio superior ou igual a 8 átomos de carbono, de preferência que vai de 11 a 16 átomos de carbono.

11. Composição de aditivos de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 10, caracterizada pelo fato de que o copolímero aleatório A2 tem uma porcentagem molar de monômero de fórmula (IV) no dito polímero que vai de 0,25 a 20 %, de preferência de 1 a 10 %.

12. Composição de aditivos de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizada pelo fato de que o composto exógeno A4 tem como fórmula geral (VI):



com:

- w_3 um número inteiro igual a 0 ou 1;
- R_{14} e R_{15} , idênticos ou diferentes, escolhidos entre o grupo formado pelo hidrogênio e um grupo hidrocarboneto que tem de 1 a 24 átomos de carbono.

13. Composição de aditivos de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 12, caracterizada pelo fato de que os substituintes R_{10} , R_{11} e o valor do índice (t) do monômero de fórmula (IV) do copolímero aleatório A2 são idênticos respectivamente aos substituintes R_{14} , R_{15} e ao valor do índice w_3 do composto exógeno A4 de fórmula (VI).

14. Composição de aditivos de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 12, caracterizada pelo fato de que pelo menos um dos substituintes R_{10} , R_{11} ou o valor do índice (t) do monômero de fórmula (IV) do copolímero aleatório A2 é diferente respectivamente dos substituintes R_{14} , R_{15} ou do valor do índice w_3 , do composto exógeno A4 de fórmula (VI).

15. Composição de aditivos de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, caracterizada pelo fato de que a razão mássica entre o copolímero aleatório polidiol A1 e o copolímero aleatório A2 (razão A1/A2) vai de 0,005 a 200, de preferência de 0,05 a 20, de maneira ainda mais preferida de 0,1 a 10, de maneira ainda mais preferida de 0,2 a 5.

16. Composição lubrificante caracterizada pelo fato de que ela resulta da mistura de pelo menos:

- de um óleo lubrificante; e
- de uma composição de aditivos definida de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15.

17. Composição lubrificante de acordo com a reivindicação 16, caracterizada pelo fato de que o óleo lubrificante é escolhido entre os óleos do grupo

I, do grupo II, do grupo III, do grupo IV, do grupo V da classificação API e uma de suas misturas.

18. Composição lubrificante de acordo com qualquer uma das reivindicações 16 a 17, caracterizada pelo fato de que a razão mássica entre o copolímero aleatório A1, e o copolímero aleatório A2 (razão A1/A2) vai de 0,001 a 100, de preferência de 0,05 a 20, de maneira ainda mais preferida de 0,1 a 10, de maneira ainda mais preferida de 0,2 a 5.

19. Composição lubrificante de acordo com qualquer uma das reivindicações 16 a 18, caracterizada pelo fato de que a porcentagem molar de composto exógeno A4 em relação às funções éster borônico do copolímero aleatório A2 vai de 0,05 a 5000 %, de preferência vai de 0,1 % a 1000 %, de maneira ainda mais preferida de 0,5 % a 500 %, de maneira ainda mais preferida de 1 % a 150 %.

20. Composição lubrificante de acordo com qualquer uma das reivindicações 16 a 19, caracterizada pelo fato de que ela resulta da mistura de além disso um aditivo funcional escolhido entre o grupo formado pelos detergentes, pelos aditivos antidesgaste, pelos aditivos de extrema pressão, pelos antioxidantes suplementares, pelos polímeros que melhoraram o índice de viscosidade, pelos melhoradores de ponto de escoamento, pelos antiespumas, pelos aditivos anticorrosão, pelos espessantes, pelos dispersantes, pelos modificadores de atritos e pelas misturas dos mesmos.

21. Processo para modular a viscosidade de uma composição lubrificante, o processo sendo caracterizado pelo fato de que ele compreende pelo menos:

- o fornecimento de uma composição lubrificante que resulta da mistura de pelo menos um óleo lubrificante, de pelo menos um copolímero aleatório polidiol A1 e de pelo menos um copolímero aleatório A2 que compreende pelo menos duas funções ésteres borônicos e que pode se associar com o dito copolímero aleatório polidiol A1 por pelo menos uma reação de transesterificação,

- a adição na dita composição lubrificante de pelo menos um composto exógeno A4 escolhido entre os 1,2-dióis e os 1,3-dióis.

22. Utilização de pelo menos um composto escolhido entre os 1,2-dióis e os 1,3-dióis, caracterizada por ser para modular a viscosidade de uma composição lubrificante, a dita composição lubrificante resultando da mistura de pelo menos um

óleo lubrificante, de pelo menos um copolímero aleatório polidiol A1 e de pelo menos um copolímero aleatório polidiol A2 que compreende pelo menos duas funções éteres borônicos e que pode se associar com o dito copolímero aleatório polidiol A1 por pelo menos uma reação de transesterificação.

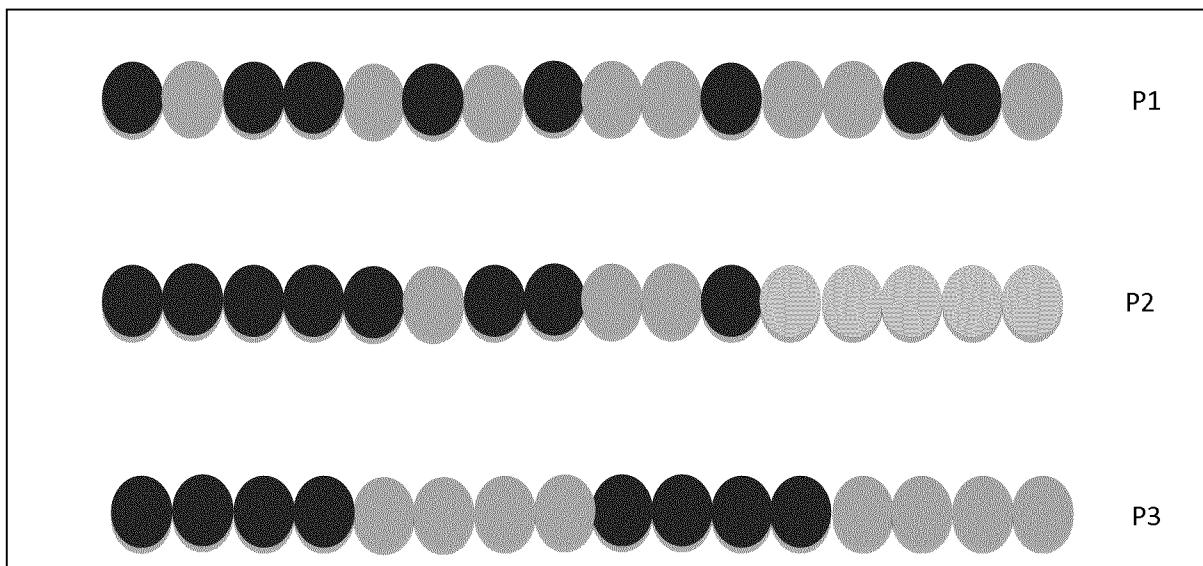


FIGURA 1

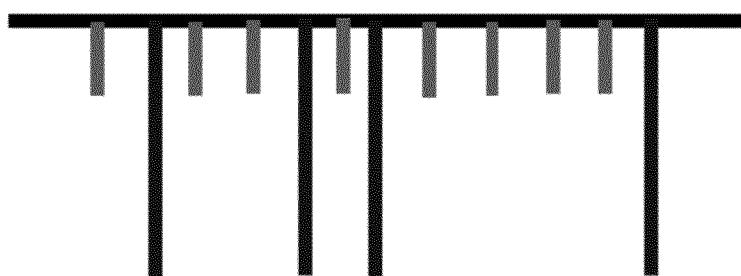
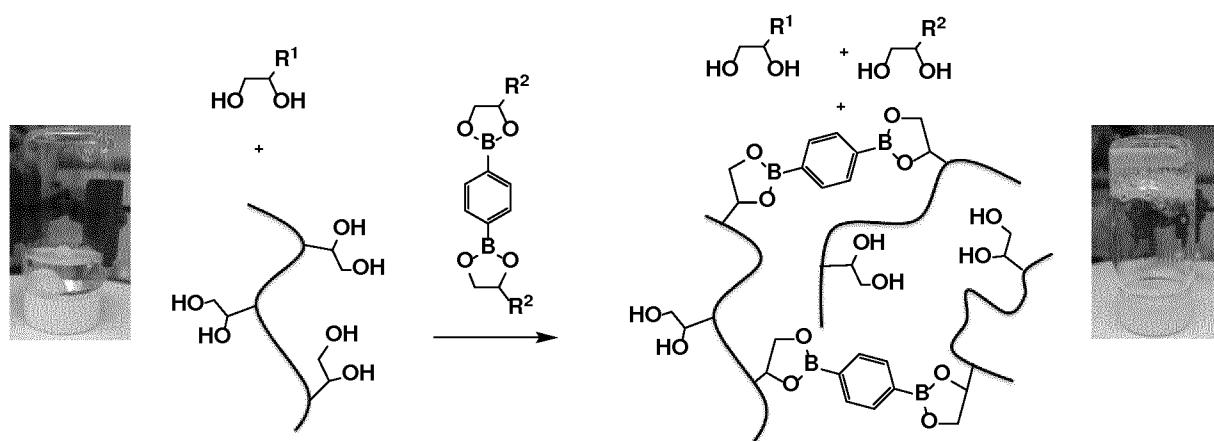
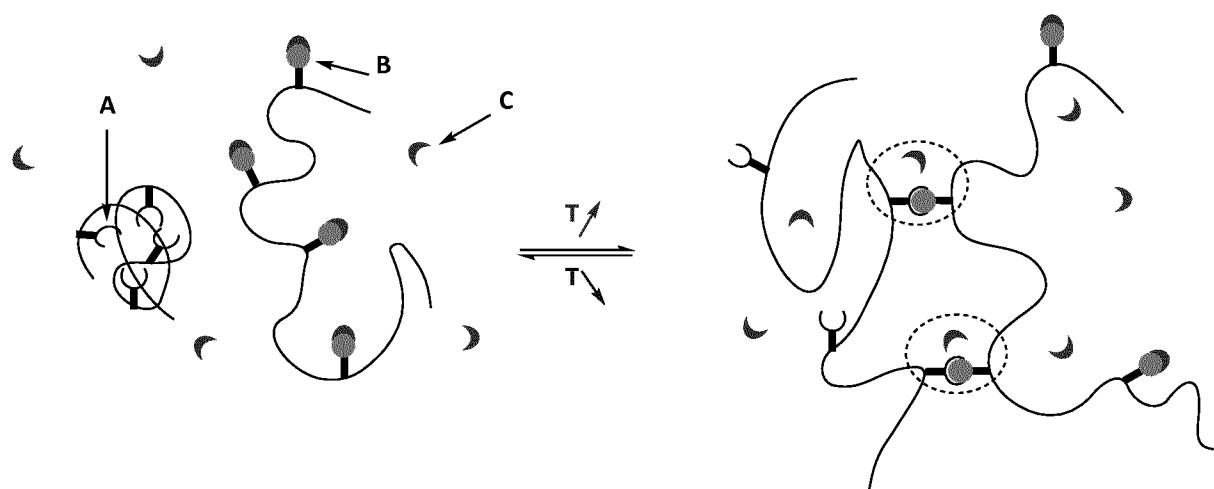
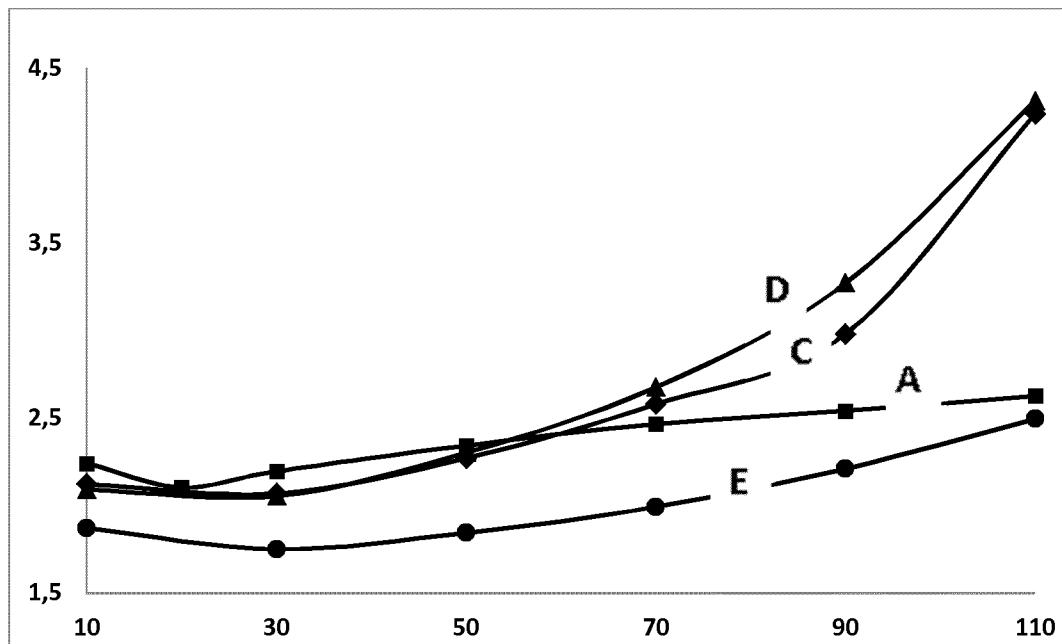
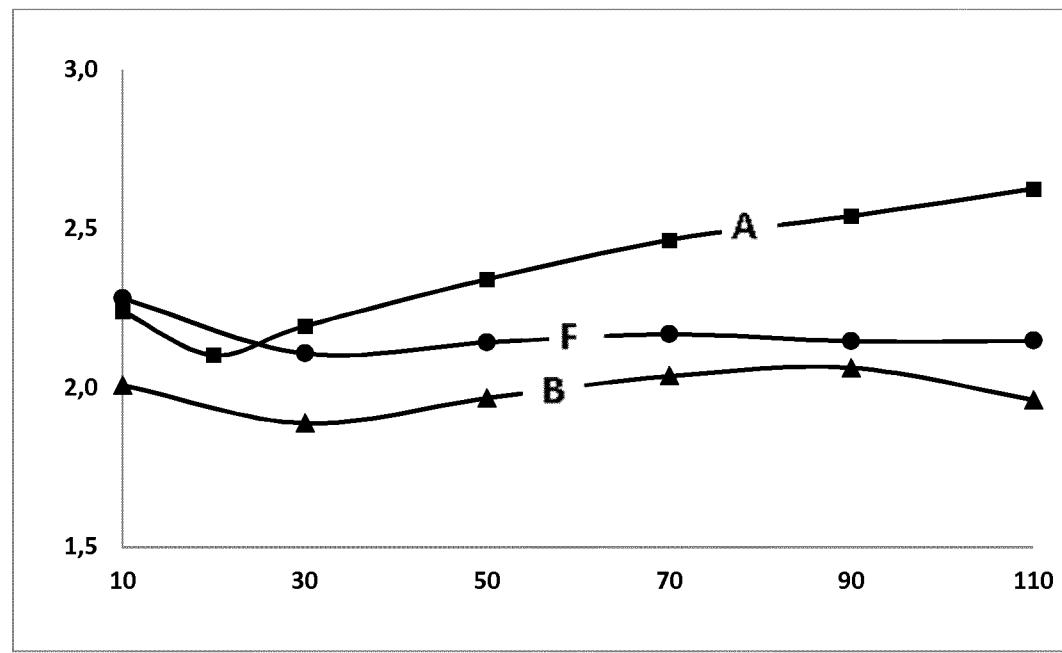


FIGURA 2

**FIGURA 3****FIGURA 4**

**FIGURA 5****FIGURA 6**

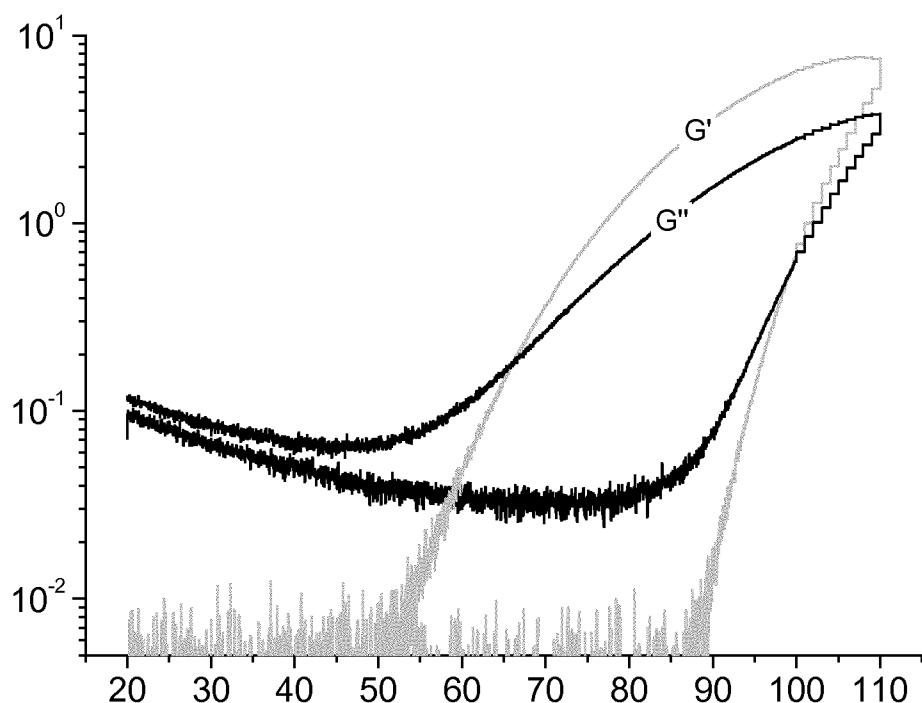


FIGURA 7

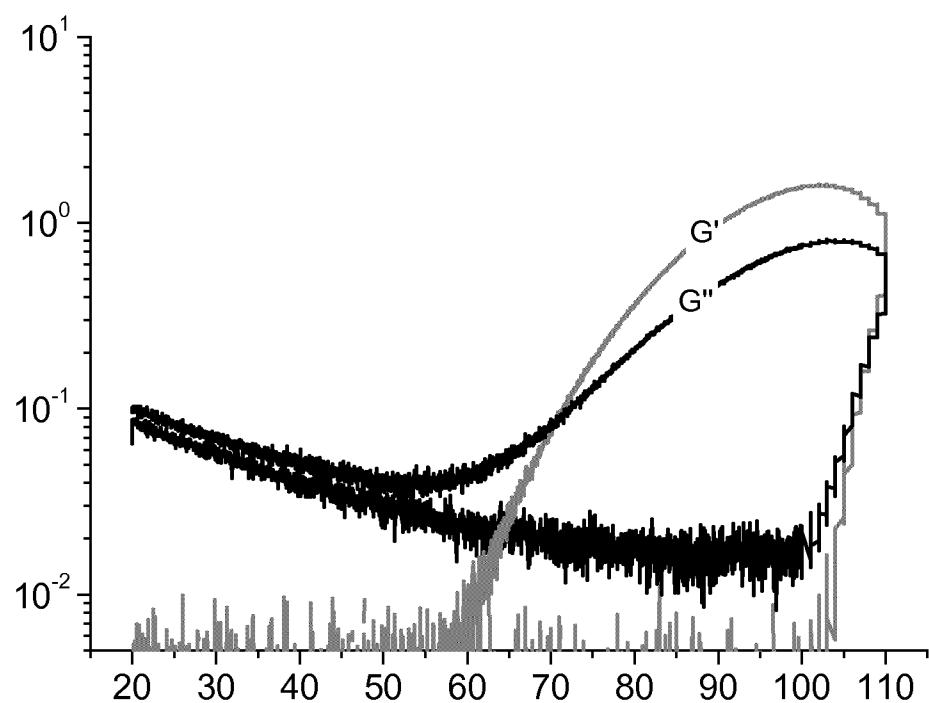
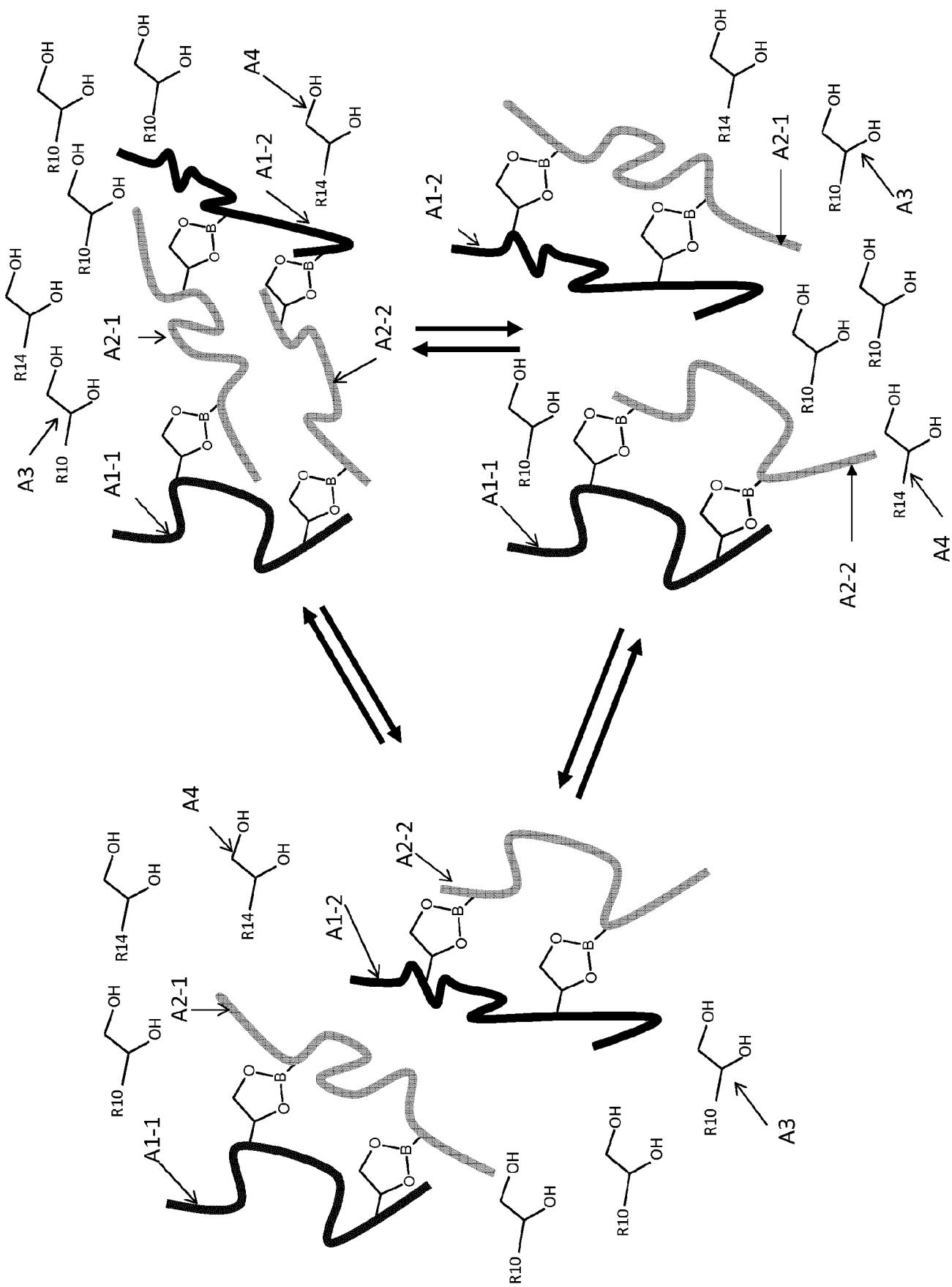


FIGURA 8

**FIGURA 9**

RESUMO

“COMPOSIÇÕES DE ADITIVOS TERMOASSOCIATIVOS COM ASSOCIAÇÃO CONTROLADA E COMPOSIÇÕES LUBRIFICANTES QUE AS CONTÊM”

A presente invenção se refere a novas composições de aditivos que resultam da mistura de pelo menos dois copolímeros termoassociativos e permutáveis e de pelo menos um composto que permite controlar a associação desses dois copolímeros. A invenção se refere também a uma composição lubrificante que resulta da mistura de pelo menos um óleo de base lubrificante, de pelo menos dois copolímeros termoassociativos e permutáveis e de pelo menos um composto que permite controlar a associação desses dois copolímeros. A presente invenção se refere também a um processo para modular a viscosidade de uma composição lubrificante que resulta da mistura de pelo menos um óleo de base lubrificante, de pelo menos dois copolímeros termoassociativos e permutáveis; assim como à utilização de um composto diol para modular a viscosidade de uma composição lubrificante.