



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL



Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

CARTA PATENTE N.º PI 0409000-4

Patente de Invenção

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0409000-4

(22) Data do Depósito : 24/01/2004

(43) Data da Publicação do Pedido : 14/10/2004

(51) Classificação Internacional : C10M 145/14; C10M 149/06; C10M 151/02; C10M 177/00; C08F 293/00

(30) Prioridade Unionista : 31/03/2003 DE 103 14 776.4

(54) Título : COMPOSIÇÃO LUBRIFICANTE, SEUS PROCESSOS DE PRODUÇÃO E PREPARAÇÃO, BEM COMO SEU USO

(73) Titular : Evonik RohMax Additives GmbH, Sociedade Alemã. Endereço: Kirschenallee, 64293 Darmstadt, Alemanha (DE).

(72) Inventor : Alexander Dardin. Endereço: Hurststrasse 17, 69514 Laudenbach, Alemanha. Cidadania: Alemã.; Michael Müller. Endereço: Pater-Delp_Strasse 32, 64625 Bensheim, Alemanha. Cidadania: Alemã.; Boris Eisenberg. Endereço: Frankensteiner Str. 101, 64297 Darmstadt, Alemanha. Cidadania: Alemã.

Prazo de Validade : 10 (dez) anos contados a partir de 15/04/2014, observadas as condições legais.

Expedida em : 15 de Abril de 2014.

Assinado digitalmente por
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"COMPOSIÇÃO LUBRIFICANTE, SEUS PROCESSOS DE PRODUÇÃO E PREPARAÇÃO, BEM COMO SEU USO"**.

5 A presente invenção refere-se a composições de óleo lubrificante tendo boas propriedades com relação ao atrito, a processos para a preparação dessas composições de óleo lubrificante, e ao uso das mesmas.

A eficiência das modernas caixas de mudança, motores ou bombas hidráulicas depende não somente das propriedades das peças da máquina como também bastante das propriedades com relação ao atrito do lubrificante usado. Para o desenvolvimento de tais lubrificantes, é de importância específica ter o conhecimento da ação dos componentes do lubrificante usado em relação à formação de película e ao atrito, e a seleção de aditivos adequados pode levar, por exemplo, ao abaixamento da média de consumo de combustível de um veículo em uns poucos percentuais. Nesse contexto, os constituintes especificamente eficazes de um lubrificante incluem os óleos de base que tenham uma viscosidade especificamente baixa e dessa forma uma baixa fricção inerente, e também os modificadores orgânicos da fricção. Um exemplo dessa tendência é a geração mais nova do que é conhecido como óleos para motor de economia de combustível das classes 15 SEA 5W-20, SAE 5W-30 ou SAE 0W-20, que também podem ser encontradas de forma análoga com relação a óleos para caixas de câmbio manuais e 20 automáticas.

Como resultado de um desenvolvimento paralelo aos dos lubrificantes de economia de combustível, o uso de aditivos de redução do atrito 25 se tornou ainda mais importante: as dimensões das caixas de câmbio modernas e das carcaças de bombas são distintamente menores, elas são menos resfriadas, e ambas as engrenagens e os mancais têm que suportar cargas mais elevadas. Como resultado, as temperaturas de operação são muito mais altas do que no passado. Como uma consequência, o contato 30 tribológico entre duas superfícies que se movimentam ao contrário uma com a outra tem uma espessura de película reduzida, e o lubrificante e o aditivo presente no mesmo têm que ser capazes de assegurar uma baixa perda de

atrito sob essas condições de atrito mistas e de proteger as superfícies contra o desgaste. De acordo com o estado atual da técnica, é presumido que os aditivos de lubrificantes típicos solúveis em óleo modificadores do atrito ou se adsorvem, sobre a superfície de metal de um contato de fricção ou formam camadas de reação. O formador consiste tipicamente em ácidos carboxílicos de cadeia longa e os seus sais, ésteres, éteres, álcoois, aminas, amidas e imidas. A maneira pela qual esses modificadores de atrito atuam é presumida como sendo o alinhamento dos grupos polares e a formação de película associada sobre a superfície no contato de fricção. Essa película em seguida impede o contato dos corpos sólidos quando a película de óleo normal falha. O mecanismo real e a influência das interações polares tais como as interações dipolo-dipolo ou as ligações de hidrogênio não foram, no entanto explicadas de forma conclusiva.

Os modificadores de fricção típicos que formam camadas de reação são, por exemplo, ésteres de ácidos graxos saturados, ésteres fosfóricos e trifosfóricos, xantogenatos ou ácidos graxos que contêm enxofre. Essa classe também inclui compostos, os quais, sob a tensão tribológica no contato de fricção não formam produtos sólidos, porém ao invés, formam produtos líquidos de reação que têm uma alta capacidade de suportar carga. Os exemplos dos mesmos são os ácidos graxos não-saturados, ésteres parciais de ácidos dicarboxílicos, ésteres dialquilftálicos e misturas de olefinas sulfonadas. A função de tais aditivos de modificação de fricção é bastante similar àquela dos aditivos EP, no caso em que a formação de uma camada de reação no intervalo largo lubrificado tem que continuar sob condições mistas de fricção relativamente suaves.

Além disso, os compostos organometálicos tais como os ditiofosfatos e dicarbamatos de molibdênio e os compostos orgânicos de cobre e também alguns lubrificantes sólidos tais como a grafite e MoS_2 , podem funcionar como aditivos de modificação de fricção em lubrificantes.

Uma desvantagem desses compostos é o seu custo um tanto elevado. Além do mais, muitos compostos são muito polares, de tal forma que eles não se dissolvem em óleos lubrificantes totalmente sintéticos.

As propriedades de fricção dos lubrificantes que compreendem polímeros solúveis em óleo é o assunto de diversas patentes e publicações. Somente em alguns casos é descrito uma relação entre as propriedades específicas de fricção e a presença de polímeros ou melhoradores de VI da sua estrutura:

A JP 05271331 reivindica a preparação de polímeros e o uso dos mesmos em lubrificantes. É descrito um copolímero de uma α -olefina e de um éster dibásico e a sua reação com alcanolaminas, cicloalcanolaminas, aminas heterocíclicas e poliaminas de polialquilenos. O lubrificante que compreende esse copolímero aleatório, comparado com uma referência tem um coeficiente de fricção reduzido de 0,1104 para 0,07134, o que é mostrado por um exemplo de um teste de fricção de Falex (ASTM D 2714). Uma desvantagem específica de tais polímeros é a sua preparação complexa.

A JP 2000355695 (US 6426323) descreve composições lubrificantes para caixas de marchas automáticas contínuas (CVTs) que compreendem melhoradores de VI de dispersão. É dada preferência à utilização de metacrilatos de polialquila com comonômeros de dispersão tais como o metacrilato de dimetilaminoetila, 2-metil-5-vinilpiridina e N-vinilpirrolidona como melhoradores de VI com a finalidade de ser obtida uma estabilidade de oxidação melhorada. Os experimentos desses lubrificantes com relação ao atrito são descritos a título de exemplo, porém não há informação sobre a influência dos melhoradores de VI acima mencionados.

A EP 570073 descreve acrilatos e metacrilatos de polialquila que contêm boro como aditivos lubrificantes que têm de forma simultânea o efeito de um VII e de modificador de fricção. Nesse contexto, os compostos cíclicos de boro que são conhecidos como componentes de modificação de atrito são introduzidos de forma aleatória como grupos funcionais dentro das cadeias laterais dos melhoradores VI PAMA do costume. Como testes relevantes, estão descritos os resultados dos testes de fricção SVR (desgaste de vibração de fricção) e de tribômetro LFW-1 (ASTM D 2714 - Teste de Falex) em comparação com os melhoradores PAMA VI comerciais. Uma desvantagem desses copolímeros é a sua preparação um tanto complicada, de

tal modo que esses produtos até agora não são usados comercialmente em grande escala.

A EP 286996 (US 5064546) reivindica composições lubrificantes de uma determinada composição de óleo com base em nafteno, que contém
5 de 0,01 a 5% de um modificador de fricção e são adequadas de forma específica para caixas de marchas automáticas contínuas. Os melhoradores VI especificamente o PAMAs, são mencionados como componentes adicionais, porém o tipo dos mesmos é julgado como não tendo importância com relação ao desempenho em atrito da formulação.

10 A US 4699723 descreve melhoradores de VI de dispersão multifuncionais compostos por copolímeros de etileno-propileno (OCPs) aos quais é enxertado um grupo funcional de dispersão antioxidante. Uma influência de tais VIs sobre as propriedades de atrito dos lubrificantes resultantes não é descrita. Neste caso, são obtidos de um modo geral copolímeros
15 aleatórios que não têm propriedades de melhoramento da fricção.

A US 6444622 e a US 6303547 descreve lubrificantes modificados com relação ao atrito nos quais as propriedades de fricção são influenciadas pela combinação de modificadores de fricção clássicos melhorados, neste caso um ácido carboxílico C_5 - C_{60} e uma amina. A adição de melhora-
20 dores VI de metacrilato de polialquila também é reivindicada somente em conjunto com o ajuste da viscosidade do óleo lubrificante (unidades SAE) e a estabilidade em cisalhamento.

A EP 0747464 descreve uma composição lubrificante que tem propriedades de fricção "antiestremecimento" para uso em caixas de mar-
25 chas automáticas. A composição compreende aminas de ácido graxo alcoxiado e também uma mistura de outros aditivos de modificação da fricção. Os melhoradores de dispersão e de não-dispersão VI são mencionados nas reivindicações meramente como outros componentes do lubrificante sem uma influência sobre as propriedades relativas ao atrito do lubrificante sendo des-
30 crito.

A WO 00/58423 descreve óleos para motor de alto desempenho e outros lubrificantes com base em uma mistura de poli-alfa-olefinas

tendo um VI elevado (HVI-PAO) e um espessador de peso molecular relativamente elevado (tipicamente um poli(estireno-co-isopreno) hidrogenado), HSI, um copolímero de etileno-propileno (OCP) ou um poliisobutileno (PIB) que tem um peso médio de peso molecular M_w a partir de 10.000 até
5 100.000 g/mol. Espessuras aumentadas da película lubrificante e boa proteção contra desgaste comparadas com a da técnica anterior são atribuídos ao lubrificante reivindicado.

Os autores enfatizam que o uso dos melhoradores VI de alto peso molecular do costume tem desvantagens consideráveis devido ao comportamento não-
10 newtoniano dos óleos resultantes. Desse modo, especialmente a espessura da película lubrificante em contato de fricção tem que ser reduzida devido ao elevado estresse de cisalhamento e à baixa estabilidade temporária de cisalhamento de tais aditivos poliméricos. Esse comportamento de lubrificantes que compreendem polímeros é contraditado através da presente invenção.

15 A US 6358896 descreve modificadores de fricção para composições de óleo para motor que têm uma eficiência de combustível melhorada com base em ceto amidas e ceto ésteres ceto. Os melhoradores poliméricos do índice de viscosidade são mencionados na patente como componentes de tais lubrificantes. Os dispersantes VII são mencionados comente com
20 relação à ação dos mesmos como dispersantes.

A WO 9524458 (US 5622924) reivindica melhoradores do índice de viscosidade que têm uma proporção de no mínimo 70% em peso de metacrilatos de alquila que tenham não mais do que 10 átomos de carbono. Além das boas propriedades de baixa temperatura, os óleos formulados com
25 esses melhoradores VI também possuem propriedades melhoradas de baixo atrito quando eles são usados em combinação com um modificador de fricção que contém molibdênio.

A JP 08157855 descreve lubrificantes que compreendem melhoradores VI que maximizam a ação de um modificador de fricção com base
30 em molibdênio. Os mesmos polímeros estão descritos e reivindicados na WO 95/24458.

A US 3925217 reivindica lubrificantes que consistem em com-

postos que possuem um ou dois anéis de ciclohexila e que asseguram uma espessura de película melhorada no contato de atrito de mancais de roletes.

N. B.: Esta patente é a base do que é conhecido como fluidos de tração, isto é, lubrificantes que, devido as suas propriedades de atrito na região hidrodinâmica (em altas velocidades), podem transferir forças através do contato produzido pelo atrito. Neste contexto são desejados especificamente altos coeficientes de tração e de atrito com a finalidade de tornar a transferência de força tão eficiente como possível.

A partir destas são derivadas uma série de patentes que também descrevem polímeros, acrilatos ou metacrilatos de polialquila ou outros melhoradores de VI com estruturas cíclicas. Essas patentes incluem, por exemplo:

. WO 89/02911/ EP 339088

. JP 61044997

15 . JP 61019697

No entanto, os teores dessas patentes se referem ao alcance de um coeficiente máximo de fricção/ tração sob as condições hidrodinâmicas acima mencionadas, sob as quais o contato do atrito é completamente separado através de uma película de lubrificante. Muito embora a influência das propriedades do atrito seja importante para esses líquidos, o efeito dos óleos, aditivos de especificamente dos melhoradores de VI é o oposto daqueles que são destinados a ter uma ação de modificação da fricção no campo da fricção mista. Desse modo, as propriedades de tração das soluções de polímero foram investigadas por Kyotani et al., que descobriram que os polímeros que têm cadeias laterais cíclicas exibem uma tendência a coeficientes de fricção/tração mais elevados (Kyotani T.; Yamada, Y.; Tezuka, T.; Yamamoto, H.; Tamai, Y.; *Sekiyu Gakkaishi* (1987), 30 (5), 353 a 358).

Na literatura científica, podem ser encontradas afirmações, algumas das quais controversas, sobre a influência dos polímeros sobre o desempenho de atrito de lubrificantes:

A partir dos seus experimentos sobre óleos lubrificantes, com relação ao atrito, Kugimiya chega a conclusão que os melhoradores do índi-

ce de viscosidade, tanto os metacrilatos de polialquila como os copolímeros de olefina, não têm influência sobre as propriedades de fricção dos óleos (Kugimiya, T.; *Toraiborojitsuto* (2000), **45(5)**, 387-395).

Resultados similares são obtidos por Rodgers et al., com relação aos metacrilatos de polialquila, seus copolímeros de N-vinilpirrolidona e poliisobutileno em aplicações de lubrificantes para caixas de marchas automáticas (Rodgers, John J.; Gallopoulos, Nicholas E; *ASLE Trans.* (1967), **10(1)**, 102-12, discussão 113-14). Nem os metacrilatos de polialquila nem o PIB exibem uma mudança nas características relativas ao atrito (curva de fricção). Somente os copolímeros de PMA-N-vinilpirrolidona levam, se alguma coisa, ao abaixamento do coeficiente estático de atrito. Mo entanto este comportamento foi atribuído somente a alta viscosidade dos óleos investigados no estudo e que continham melhoradores de VI, e não com relação à estrutura do polímero.

Gunsel et al. relatam alguns melhoradores de VI que formam películas de até 20 nm de espessura em contatos de atrito e que podem desse modo mudar a obtenção da faixa de limitação do atrito para velocidades de deslizamento e de rolagem mais lentas (Gunsel, S.; Smeeth, M.; Spikes, H.; *Society of Automotive Engineers*, (1996), **SP-1209** (Subjects in Engine Oil Rheology and Tribology), 85-109). Neste estudo não é dada nenhuma correlação entre a estrutura dos polímeros e a sua influência com relação ao desempenho de atrito real, da mistura de lubrificantes.

Em contraste, Sharma et al. descobre que os melhoradores do índice de viscosidade, especificamente os metacrilatos de polialquila em PAO, não têm uma contribuição significativa com relação à espessura da película do lubrificante em um contato de atrito. (Sharma, S.-K.; Forster, N.-H.; Gschwender, L.-J.; *Tribol. Trans.* (1993), **36(4)**, 555-64).

A partir dos seus experimentos sobre desgaste, Yoshida ainda conclui que o metacrilato de polialquila se acumula antes do intervalo lubrificante real de um contato de atrito em cargas elevadas e leva a uma depleção de óleo e desse modo a uma fricção elevada no intervalo de lubrificação. (Yoshida, K.; *Tribol. Trans.* (1990), **33(20)**, 229-37).

Um problema com os modificadores de fricção conhecidos é, dessa forma o seu custo. Além disso, a solubilidade de muitos aditivos de modificação de fricção conhecidos em novos tipos de óleos totalmente sintéticos é baixa.

5 Além disso, muitos dos aditivos acima descritos funcionam meramente como modificadores de fricção. No entanto, é desejável que um aditivo confira outras propriedades favoráveis a um óleo de base. Isso permite que a adição total de aditivos seja reduzida, o que pode economizar custos adicionais.

10 Em vista da técnica anterior, é dessa forma um objetivo da presente invenção o de prover aditivos de modificação de fricção altamente eficazes que possam ser produzidos especificamente de forma menos dispendiosa. É um outro objetivo da presente invenção o de prover aditivos que tenham uma estabilidade elevada com relação à oxidação e a tensão térmica, e também uma alta resistência ao cisalhamento. Além disso, os aditivos
15 também devem ser solúveis em grandes quantidades em óleos lubrificantes bastante não-polares, por exemplo, em óleos totalmente sintéticos. É um outro objetivo da presente invenção o de prover aditivos os quais, além de uma ação de modificação da fricção, aumentam adicionalmente as propriedades de fluxo do óleo lubrificante, isto é, tem uma ação de melhoria do índice de viscosidade.
20

Esses e outros objetivos que não estão especificados explicitamente porém que podem ser derivados ou discernidos diretamente a partir das conexões discutidas a título de introdução neste relatório são alcançados através de composições de óleo lubrificante que têm todas as características da reivindicação 1. Modificações apropriadas das composições de
25 óleo lubrificante da invenção estão protegidas nas reivindicações dependentes da reivindicação 1.

Em virtude de um copolímero em bloco estar sendo usado como
30 um aditivo que tem propriedades de modificação de fricção em um óleo lubrificante, o referido copolímero em bloco incluindo os segmentos hidrófobos P e os segmentos polares D, os referidos segmentos hidrófobos sendo obtidos

através da polimerização de composições de monômero que consistem em:

a) a partir de 0 até 40% em peso de um ou mais compostos de éster etilenicamente não-saturados da fórmula (I)



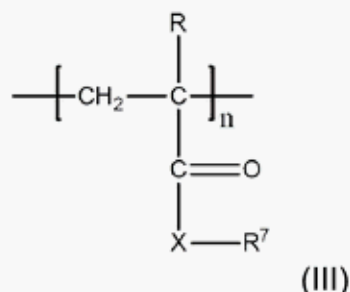
na qual R is hidrogênio ou metila, R¹ um radical alquila linear ou ramificado tendo a partir de 1 até 5 átomos de carbono, R² e R³ são cada um independentemente hidrogênio ou um grupo da fórmula -COOR' na qual R' is hidrogênio ou um grupo alquila tendo a partir de 1 até 5 átomos de carbono;

b) a partir de 50 até 100 % em peso de um ou mais compostos de éster etilenicamente não-saturados da fórmula (II)



na qual R is hidrogênio ou metila, R⁴ é um radical alquila linear ou ramificado tendo a partir de 6 até 30 átomos de carbono, R⁵ e R⁶ são cada um independentemente hidrogênio ou um grupo da fórmula -COOR" na qual R" is hidrogênio ou um grupo alquila tendo a partir de 6 até 30 átomos de carbono;

c) a partir de 0 até 50% em peso de comonômeros e os segmentos polares sendo ilustrados pela fórmula (III)



na qual R é independentemente hidrogênio ou metila, R⁷ é independentemente um grupo que compreende a partir de 2 até 1000 átomos de carbono e tendo, pelo menos um heteroátomo, X é independentemente um átomo de enxofre ou de oxigênio, ou um grupo de fórmula NR⁸ na qual R⁸ é indepen-

dentemente hidrogênio ou um grupo que tenha a partir de 1 até 20 átomos de carbono, e n é um número inteiro maior do que ou igual a 3, é possível prover composições lubrificantes pouco dispendiosas que tenham especificamente boas propriedades de atrito.

5 Além disso, as composições lubrificantes que compreendem os copolímeros em bloco da invenção exibem propriedades que se destacam como melhoradoras do índice de viscosidade. A ação de melhorar o índice de viscosidade é evidenciada, por exemplo, pelas viscosidades cinemáticas a 40°C e 100°C com relação a ASTM D 2270.

10 Além disso, as composições lubrificantes da invenção têm propriedades destacadas de baixa temperatura. As propriedades de baixa temperatura podem ser os valores de viscometria minirrotativas (MRV) que podem ser obtidas com relação a ASTM D 4684, e resultados de varredura Brookfield como aparecem de acordo com a ASTM D 5133. Uma ação de
15 melhoramento do ponto de fluidez dos copolímeros em bloco a serem usados nos óleos lubrificantes de acordo com a invenção pode ser determinada, por exemplo, com relação a ASTM D 97.

Se determinadas propriedades de fluxo devem ser alcançadas em uma temperatura predefinida, a quantidade de aditivos pode ser reduzida
20 em virtude da presente invenção.

Ao mesmo tempo, a composição lubrificante da invenção pode alcançar uma série de outras vantagens. Essas vantagens incluem:

⇒ As composições lubrificantes da invenção podem ser preparadas de forma pouco dispendiosa.

25 ⇒ As composições lubrificantes da presente invenção podem ter um conteúdo total de aditivo especificamente baixo com relação a um determinado perfil de propriedades predefinido.

⇒ As composições lubrificantes da invenção podem incluir quantidades bem grandes de óleos sintéticos, uma vez que os copolímeros em
30 bloco usados como o aditivo de modificação da fricção de acordo com a invenção são solúveis mesmo em óleos bastante não-polares

⇒ Os copolímeros em bloco presentes nas composições lubrifi-

cantes da invenção exibem uma estabilidade de oxidação alta e são quimicamente bastante estáveis.

Copolímeros em bloco indicam copolímeros que têm pelo menos dois blocos. Neste contexto, os blocos são segmentos do copolímero que têm uma composição constante composta de uma ou mais unidades de monômero.

Os copolímeros em bloco a serem usados como um aditivo de modificação de fricção de acordo com a invenção incluem segmentos hidrófobos que são obtidos através de polimerização das composições de monômeros que podem, de forma específica ter (met)acrilatos, maleatos e/ou fumaratos que podem ter radicais de álcool diferentes.

A expressão (met)acrilatos engloba os metacrilatos e os acrilatos e também as misturas dos dois. Esses monômeros são amplamente conhecidos. O radical de alquila pode ser linear, cíclico ou ramificado.

As misturas a partir das quais os segmentos hidrófobos dos copolímeros em bloco podem ser obtidos podem conter a partir de 0 até 40% por peso, especificamente a partir de 0,5 até 20% em peso, com base no peso das composições de monômeros para a preparação dos segmentos hidrófobos, um ou mais compostos de éster etilenicamente não-saturados da fórmula (I)



na qual R é hidrogênio ou metila, R¹ um radical alquila linear ou ramificado tendo a partir de 1 até 5 átomos de carbono, R² e R³ são cada um independentemente hidrogênio ou um grupo da fórmula -COOR' na qual R' é hidrogênio ou um grupo alquila tendo a partir de 1 até 5 átomos de carbono.

Os exemplos do componente a) incluem:

(met)acrilatos, fumaratos e maleatos que derivam a partir de álcoois saturados tais como (met)acrilato de metila, (met)acrilato de etila, (met)acrilato de n-propila, (met)acrilato de isopropila, (met)acrilato de n-butila, (met)acrilato de terc-butila e (met)acrilato de pentila;

(met)acrilatos de cicloalquila, tais como (met)acrilato de ciclo-pentila;

(met)acrilatos que são derivados a partir de álcoois não-saturados tais como (met)acrilato de 2-propinila, (met)acrilato de alila e
5 (met)acrilato de vinila.

Como um outro constituinte, as composições a serem polimerizadas para a preparação dos segmentos hidrófobos podem conter, a partir de 50 até 100% em peso, especificamente a partir de 55 até 95% em peso, com base sobre o peso das composições de monômeros para a preparação
10 dos segmentos hidrófobos, de um ou mais compostos de éster etilenicamente não-saturados da fórmula (II)



na qual R é hidrogênio ou metila, R⁴ um radical alquila linear ou ramificado tendo a partir de 6 até 30 átomos de carbono, R⁵ e R⁶ são cada um independentemente hidrogênio ou um grupo da fórmula -COOR" na qual R" é
15 hidrogênio ou um grupo alquila tendo a partir de 6 até 30 átomos de carbono.

Esses compostos incluem:

(met)acrilatos, fumaratos e maleatos que são derivados a partir de álcoois saturados tais como (met)acrilato de hexila, (met)acrilato de 2-etilhexila,
20 (met)acrilato de heptila, (met)acrilato de 2-terc-butilheptila, (met)acrilato de octila, (met)acrilato de 3-isopropilheptila, (met)acrilato de nonila, (met)acrilato de decila, (met)acrilato de undecila, (met)acrilato de 5-metilundecila, (met)acrilato de dodecila, (met)acrilato de 2-metildodecila, (met)acrilato de tridecila, (met)acrilato de 5-metiltridecila, (met)acrilato de tetradecila,
25 (met)acrilato de pentadecila, (met)acrilato de hexadecila, (met)acrilato de 2-metilhexadecila, (met)acrilato de heptadecila, (met)acrilato de 5-isopropilheptadecila, (met)acrilato de 4-terc-butiloctadecila, (met)acrilato de 5-etiloctadecila, (met)acrilato de 3-isopropiloctadecila, (met)acrilato de octa-

decila, (met)acrilato de nonadecila, (met)acrilato de eicosila, (met)acrilato de cetileicosila, (met)acrilato de stearileicosila, (met)acrilato de docosila e/ou (met)acrilato de eicosiltetratríacontila;

(met)acrilatos de cicloalquila tais como (met)acrilato de 2,4,5-tri-t-butil-
 5 3-vinilciclohexila, (met)acrilato de 2,3,4,5-tetra-t-butilciclohexila;

(met)acrilatos que são derivados a partir de álcoois não-saturados, por exemplo, (met)acrilato de oleila;

(met)acrilatos de cicloalquila tais como (met)acrilato de 3-vinilciclohexila, (met)acrilato de ciclohexila, (met)acrilato de bornila; e também os fumaratos
 10 e maleatos correspondentes.

Os compostos de éster com um radical de álcool de cadeia longa, especificamente os compostos do componente (b), podem ser obtidos, por exemplo, através da reação dos (met)acrilatos, fumaratos, maleatos e ou os ácidos correspondentes com álcoois graxos de cadeia longa, para formar,
 15 de um modo geral uma mistura de ésteres, por exemplo, (met)acrilatos com radicais de álcool de cadeia longa diferentes. Esses álcoois graxos incluem Oxo Alcohol[®] 7911 e Oxo Alcohol[®] 7900, Oxo Alcohol[®] 1100 da Monsanto; Alphanol[®] 79 da ICI; Nafol[®] 1620, Alfol[®] 610 e Alfol[®] 810 da Condea; Epal[®] 610 e Epal[®] 810 da Ethyl Corporation; Linevol[®] 79, Linevol[®] 911 e Dobanol[®]
 20 25L da Shell AG; Lial 125 da Augusta[®] Milan; Dehydral[®] e Lorol[®] da Henkel KGaA e também Linopol[®] 7-11 e Acropol[®] 91 Ugine Kuhlmann.

Em um aspecto específico da presente invenção, a mistura para a preparação dos segmentos hidrófobos tem, pelo menos, 60% em peso, de preferência pelo menos 70% em peso, com base no peso das composições
 25 de monômeros para a preparação dos segmentos hidrófobos, de monômeros da fórmula (II).

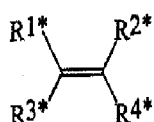
Entre os compostos de éster etilenicamente não-saturados, é dada preferência específica aos (met)acrilatos sobre os maleatos e fumaratos, isto é, R², R³, R⁵ e R⁶ das fórmulas (I) e (II) são, em modalidades de preferência específica, hidrogênio. Em geral, os metacrilatos são de preferência
 30 sobre os acrilatos.

Em um aspecto específico da presente invenção, é dada preferência

rência ao uso de misturas de (met)acrilatos de alquila de cadeia longa de acordo com o componente b), e as misturas têm, pelo menos um (met)acrilato tendo de 6 até 15 átomos de carbono no radical álcool e, pelo menos um (met)acrilato que tenha a partir de 16 até 30 átomos de carbono no radical álcool. A fração do (met)acrilato tendo a partir de 6 até 15 átomos de carbono no radical álcool está de preferência na faixa a partir de 20 até 95% em peso, com base no peso da composição de monômeros para a preparação dos segmentos hidrófobos. A fração dos (met)acrilatos que tem a partir de 16 até 30 átomos de carbono no radical álcool está de preferência na faixa a partir de 0,5 até 60% por peso, com base no peso da composição de monômeros para a preparação dos segmentos hidrófobos.

O componente c) da composição a ser usado para a preparação dos segmentos hidrófobos inclui, especificamente monômeros etilenicamente não-saturados que podem ser copolimerizados com os compostos de éster etilenicamente não-saturados das fórmulas (I) e/ou (II).

No entanto, os comonômeros adequados de forma específica para a polimerização da presente invenção são aqueles que correspondem à fórmula:



na qual R^{1*} e R^{2*} são cada um selecionado independentemente a partir do grupo que consiste em hidrogênio, halogênios, CN, grupos de alquila linear ou ramificada tendo a partir de 1 até 20, de preferência a partir de 1 até 6 e de mais preferência a partir de 1 até 4 átomos de carbono que podem ser substituídos por a partir de 1 até $(2n+1)$ átomos de halogênio, na qual n é o número de átomos de carbono do grupo alquila (por exemplo, CF_3), grupos de α,β -alquenila ou alquinila não-saturados, lineares ou ramificados, tendo a partir de 2 até 10, de preferência a partir de 2 até 6 e de mais preferência a partir de 2 até 4 átomos de carbono que podem ser substituídos por a partir de 1 até $(2n-1)$ átomos de halogênio de preferência cloro, em que n é o nú-

- mero de átomos de carbono do grupo alquila, por exemplo, $\text{CH}_2\text{-CCl-}$, grupos cicloalquila tendo a partir de 3 até 8 átomos de carbono que podem ser substituídos por, a partir de 1 até $(2n-1)$ átomos de halogênio, de preferência cloro, em que n é o número de átomos de carbono do grupo cicloalquila;
- 5 $\text{C(=I)}\text{R}^{5*}$, $\text{C(=I)}\text{NR}^{6*}\text{R}^{7*}$, $\text{I}\text{C(=I)}\text{R}^{5*}$, SOR^{5*} , SO_2R^{5*} , $\text{OSO}_2\text{R}^{5*}$, $\text{NR}^{8*}\text{SO}_2\text{R}^{5*}$, PR^{5*}_2 , $\text{P(=I)}\text{R}^{5*}_2$, IPR^{5*}_2 , $\text{I}\text{P(=I)}\text{R}^{5*}_2$, NR^{8*}_2 que podem ser quaternizados com um grupo arila ou heterociclila R^{8*} adicional, em que I^* pode ser NR^{8*} , S ou O, de preferência O; R^{5*} é um grupo alquila que tem a partir de 1 até 20 átomos de carbono, um alquiltio tendo a partir de 1 até 20 átomos de carbono,
- 10 OR^{15} (R^{15} é hidrogênio ou um metal alcalino), alcóxi a partir de 1 até 20 átomos de carbono, arilóxi ou heterocicililóxi; R^{6*} e R^{7*} são cada um, independentemente hidrogênio ou um grupo alquila que tenha a partir de 1 até 20 átomos de carbono, ou R^{6*} e R^{7*} em conjunto podem formar um grupo alquilenos tendo a partir de 2 até 7, de preferência a partir de 2 até 5 átomos
- 15 de carbono, e eles formam um anel de 3- até 8- elementos, de preferência de 3- até 6- elementos, e R^{8*} é hidrogênio, alquila linear ou alquila ramificada ou grupos arila tendo a partir de 1 até 20 átomos de carbono; R^{3*} e R^{4*} são selecionados de forma independente a partir do grupo que consiste em hidrogênio, halogênio (de preferência flúor ou cloro), grupos de alquila tendo
- 20 de 1 até 6 átomos de carbono e COOR^{9*} no qual R^{9*} é hidrogênio, um metal alcalino ou um grupo alquila que tenha a partir de 1 até 40 átomos de carbono, ou R^{1*} e R^{3*} em conjunto podem formar um grupo da fórmula $(\text{CH}_2)_n$ que pode ser substituído por a partir de 1 a $2n'$ átomos de halogênio ou grupos de C_1 a C_4 alquila, ou formar a fórmula $\text{C(=O)-I}^*\text{-C(=O)}$ na qual n' é a partir
- 25 de 2 até 6, de preferência 3 ou 4 e I^* é como definido acima; e no qual pelo menos 2 dos radicais R^{1*} , R^{2*} , R^{3*} e R^{4*} são hidrogênio ou halogênio.

Esses comonômeros incluem:

- (met)acrilatos de arila tais como o metacrilato de benzila ou metacrilato de fenila nos quais o radical arila pode cada um ser não-substituído ou até te-
- 30 trassubstituído;

metacrilatos de álcoois halogenados, tais como metacrilato de 2,3-dibromopropila,

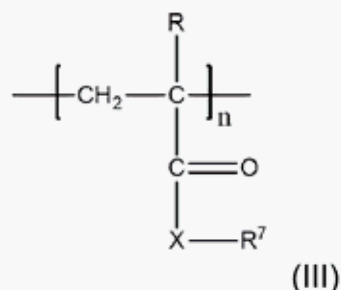
- metacrilato de 4-bromofenila,
 metacrilato de 1,3-dicloro-2-propila,
 metacrilato de 2-bromoetila,
 metacrilato de 2-iodoetila,
 5 metacrilato de clorometila;
 halogenetos de vinila, por exemplo, cloreto de vinila, fluoreto de vinila, cloreto de vinilideno e fluoreto de vinilideno;
 ésteres de vinila como o acetato de vinila;
 estireno, estirenos substituídos que tenham um substituinte de
 10 alquila na cadeia lateral, por exemplo, α -metilestireno e α -etilestireno, estirenos substituídos que tenham um substituinte de alquila no anel, tal como as viniltolueno e p-metilestireno, estirenos halogenados, por exemplo, monocloroestirenos, dicloroestirenos, tribromoestirenos e tetrabromoestirenos;
 Compostos heterocíclicos de vinila tais como 2-vinilpiridina,
 15 3-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, 3-etil-4-vinilpiridina, 2,3-dimetil-5-vinilpiridina, vinilpirimidina, vinilpiperidina, 9-vinilcarbazol, 3-vinilcarbazol, 4-vinilcarbazol, 1-vinilimidazol, 2-metil-1-vinilimidazol, N-vinilpirrolidona, 2-vinilpirrolidona, N-vinilpirrolidina, 3-vinilpirrolidina, N-vinilcaprolactamo, N-vinilbutirolactamo, viniloxolano, vinilfurano, viniltiofeno, viniltiolano, vinil-
 20 tiazóis e viniltiazóis hidrogenados, viniloxazóis e viniloxazóis hidrogenados; éteres de vinila e isoprenila; ácido maléico e derivados do ácido maléico, por exemplo, mono- e diésteres do ácido maléico, anidrido maléico, anidrido metil maléico, maleinimida, metilmaleinimida; ácido fumárico e derivados do ácido fumárico, por exemplo, mono- e diésteres do ácido fumárico;
 25 dienos, por exemplo, divinilbenzeno.

As misturas de preferência bastante específicas para a preparação dos segmentos hidrófobos têm metacrilato de metila, metacrilato de butila, metacrilato de laurila, metacrilato de estearila e/ou estireno.

- Estes componentes podem ser usados de forma individual ou
 30 como misturas.

Além disso, os polímeros em bloco presentes como aditivos de modificação de fricção nas composições lubrificantes, de acordo com a in-

venção incluem segmentos polares D que podem ser ilustrados pela fórmula (III)



na qual R é independentemente hidrogênio ou metila, R⁷ é de forma independente um grupo que compreende a partir de 2 até 1000 átomos de carbono e tem pelo menos um heteroátomo, X é independentemente um átomo de enxofre ou oxigênio ou um grupo da fórmula NR⁸ na qual R⁸ independentemente hidrogênio ou um grupo que tenha a partir de 1 até 20 átomos de carbono, e n é um número inteiro maior do que ou igual a 3.

Os grupos diferentes X, R e R⁷, com base nas unidades diferentes repetidas dentro de um segmento polar D, podem ser os mesmos ou diferentes.

O radical R⁷ é um grupo que compreende a partir de 2 até 1000, especificamente a partir de 2 até 100, de preferência a partir de 2 até 20 átomos de carbono. A frase "grupo tendo a partir de 2 até 1000 átomos de carbono" indica radicais de compostos orgânicos que tenham a partir de 2 até 1000 átomos de carbono. Ele engloba grupos aromáticos e heteroaromáticos, e também grupos de alquila, cicloalquila, alcóxi, cicloalcóxi, alquenila, alcanóila, alcóxicarbonila, e também grupos hetero alifáticos. Os grupos mencionados podem ser ramificados ou não-ramificados. Além disso esses grupos podem ter os substituintes de costume.

Os substituintes são por exemplo, grupos alquila linear e ramificada que tenham a partir de 1 até 6 átomos de carbono, por exemplo, metila, etila, propila, butila, pentila 2-metilbutila ou hexila; grupos cicloalquila por exemplo, ciclopentila e ciclohexila; grupos aromáticos tais como fenila ou naftila; grupos amino, grupos de éter, grupos de Ester e halogenetos.

De acordo com a invenção grupos aromáticos indicam radicais de compostos aromáticos mono- ou policíclicos, tendo de preferência a partir

de 6 até 20, especificamente a partir de 6 até 12 átomos de carbono. Os grupos heteroaromáticos indicam radicais arila nos quais pelo menos um grupo CH foi substituído por N e/ou, pelo menos dois grupos CH adjacentes foram substituídos por S, NH ou O, grupos heteroaromáticos tendo de 3 até 19 átomos de carbono.

Os grupos aromáticos ou heteroaromáticos de preferência de acordo com a invenção são derivados de benzeno, naftaleno, bifenil, éter de difenila, difenilmetano, difenildimetilmetano, bisfenona, difenilsulfona, tiofeno, furano, pirrol, tiazol, oxazol, imidazol, isotiazol, isoxazol, pirazol, 1,3,4-oxadiazol, 2,5-difenil-1,3,4-oxadiazol, 1,3,4-tiadiazol, 1,3,4-triazol, 2,5-difenil-1,3,4-triazol, 1,2,5-trifenil-1,3,4-triazol, 1,2,4-oxadiazol, 1,2,4-tiadiazol, 1,2,4-triazol, 1,2,3-triazol, 1,2,3,4-tetrazol, benzo[b]tiofeno, benzo[b]furano, indol, benzo[c]tiofeno, benzo[c]furano, isoindol, benzoxazol, benzotiazol, benzimidazol, benzisoxazol, benzisotiazol, benzopirazol, benzotiadiazol, benzotriazol, dibenzofurano, dibenzotiofeno, carbazol, piridina, bipyridina, pirazina, pirazol, pirimidina, piridazina, 1,3,5-triazina, 1,2,4-triazina, 1,2,4,5-triazina, tetrazina, quinolina, isoquinolina, quinoxalina, quinazolina, cinolina, 1,8-naftiridina, 1,5-naftiridina, 1,6-naftiridina, 1,7-naftiridina, ftalazina, piridopirimidina, purina, pteridina ou quinolizina, 4H-quinolizina, éter de difenila, antraceno, benzopirrol, benzooxatiadiazol, benzooxadiazol, benzopiridina, benzopirazina, benzopirazidina, benzopirimidina, benzotriazina, indolizina, piridopiridina, imidazopirimidina, pirazinopirimidina, carbazol, aciridina, fenazina, benzoquinolina, fenoxazina, fenotiazina, acridizina, benzopteridina, fenantrolina e fenantreno, cada um dos quais pode ser substituído.

Os grupos alquila de preferência incluem os grupos dos radicais metila, etila, propila, isopropila, 1-butila, 2-butila, 2-metilpropila, terc-butila, pentila, 2-metilbutila, 1,1-dimetilpropila, hexila, heptila, octila, 1,1,3,3-tetrametilbutila, nonila, 1-decila, 2-decila, undecila, dodecila, pentadecila e o grupo eicosila.

Os grupos cicloalquila de preferência incluem o grupo ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, ciclohexila, cicloheptila e o grupo ciclooctila, cada um dos quais é substituído opcionalmente com grupos alquila, ramifi-

cados ou não-ramificados.

Os grupos alquenila de preferência incluem o grupo vinila, alila, 2-metil-2-propenila, 2-butenila, 2-pentenila, 2-decenila e o grupo 2-eicosenila.

- 5 Os grupos alquinila de preferência, incluem o grupo etinila, propargila, 2-metil-3-propinila, 2-butinila, 2-pentinila e o grupo 2-decinila.

Os grupos alcanoíla de preferência incluem o grupo formila, acetila, propionila, 2-metilpropionila, butirila, valeroila, pivaloila, hexanoíla, decanoíla e o grupo dodecanoíla.

- 10 Os grupos alcóxicarbonila de preferência incluem o grupo metoxicarbonila, etoxicarbonila, propoxicarbonila, butoxicarbonila, terc-butoxicarbonila, hexiloxicarbonila, 2-metilhexiloxicarbonila, deciloxicarbonila ou o grupo deciloxicarbonila.

- Os grupos alcóxi de preferência incluem os grupos alcóxi cujo radical de hidrocarboneto é um dos grupos de alquila anteriormente mencionados.
- 15

Os grupos de cicloalcóxi de preferência incluem os grupos cicloalquilóxi cujo radical de hidrocarboneto é um dos grupos de cicloalquila anteriormente mencionados.

- 20 Os heteroátomos que estão presentes do radical R^7 incluem oxigênio, nitrogênio, enxofre, boro, sílica e fósforo.

- Em uma modalidade específica da presente invenção o radical R^7 na fórmula (III) tem pelo menos um grupo da fórmula $-OH$ ou $-NR^8R^8$ na qual o radical R^8 independentemente inclui hidrogênio ou um grupo que tenha a partir de 1 até 20 átomos de carbono.
- 25

O grupo X na fórmula (III) pode, de preferência ser ilustrado pela fórmula NH.

- A proporção numérica de heteroátomos para átomos de carbono no radical R^7 da fórmula (III) pode ficar dentro de faixas amplas. Esta proporção fica de preferência na faixa a partir de 1:1 até 1:10, especificamente a partir de 1:1 até 1:5 e de mais preferência a partir de 1:2 até 1:4.
- 30

O radical R^7 da fórmula (III) compreende a partir de 2 até 1000

átomos de carbono. Em um aspecto específico, o radical R^7 tem no máximo 10 átomos de carbono.

O segmento polar D pode ser preparado de forma específica através da polimerização dos (met)acrilatos correspondentes.

- 5 Estes incluem os (met)acrilatos de hidroxialquila, tais como metacrilato de 3-hidróxipropila, metacrilato de 3,4-dihidroxitila, metacrilato de 2-hidroxietila, metacrilato de 2-hidroxipropila,
- 10 (met)acrilato de 2,5-dimetil-1,6-hexanediol, (met)acrilato de 1,10-decanediol, metacrilatos que contêm carbonila, tais como metacrilato de 2-carboxietila, metacrilato de carboximetila,
- 15 metacrilato de oxazolidinietila, N-(metacrilóiloxi)formamida, metacrilato de acetona, N-metacrilóilmorfolina, N-metacrilóil-2-pirrolidinona,
- 20 N-(2-metacrilóiloxi)etil-2-pirrolidinona, N-(3-metacrilóiloxi)propil-2-pirrolidinona, N-(2-metacrilóiloxi)pentadecil-2-pirrolidinona, N-(3-metacrilóiloxi)heptadecil-2-pirrolidinona;
- 25 dimetacrilatos de glicol, tais como metacrilato de 1,4-butanodiol, metacrilato de 2-butoxietila, metacrilato de 2-etoxietoximetila, metacrilato de 2-etoxietila;
- metacrilatos de álcoois de éter, tais como metacrilato de tetrahidrofurfurila, metacrilato de viniloxietoxietila,
- 30 metacrilato de metoxietoxietila, metacrilato de -butoxipropila, metacrilato de 1-metil-(2-viniloxi)etila,

- metacrilato de ciclohexiloximetila,
metacrilato de metoximetoxietila,
metacrilato de benziloximetila,
metacrilato de furfurila,
- 5 metacrilato de 2-butoxietila,
metacrilato de 2-etoxietoximetila,
metacrilato de 2-etoxietila,
metacrilato de aliloximetila,
metacrilato de 1-etoxibutila,
- 10 metacrilato de metoximetila,
metacrilato de 1-etoxietila,
metacrilato de etoximetila e (met)acrilatos etoxilados que tem de preferência de 1 a 20, especificamente de 2 até 8, grupos etóxi;
(met)acrilatos de aminoalquila e (met)acrilamidas de aminoalqui-
- 15 la, tais como a metacrilamida de N-(3-dimetilaminopropila),
metacrilato de dimetilaminopropila,
metacrilato de 2-dimetilaminoetila,
metacrilato de 3-dietilaminopentila,
metacrilato de 3-dibutilaminohexadecila;
- 20 nitrilas do ácido(met)acrílico e outros metacrilatos que contêm nitrogênio, tais como
N-(metacriloiloxietil)diisobutil cetimina,
N-(metacriloiloxietil)dihexadecil cetimina,
metacriloilamidoacetonitrila,
- 25 2-metacriloiloxietilmetilcianamida,
metacrilato de cianometil;
(met)acrilatos heterocíclicos tais como o (met)acrilato de 2-(1-imidazolil)etila, (met)acrilato de 2-(4-morfolinil)etila e 1-(2-metacriloiloxietil)-2-pirrolidona;
- 30 metacrilatos de oxiranila, tais como
metacrilato de 2,3-epoxibutila,
metacrilato de 3,4-epoxibutila,

- metacrilato de 10,11-epoxiundecila,
 metacrilato de 2,3-epoxiciclohexila,
 metacrilato de 10,11-epoxihexadecila;
 metacrilato de glicidila;
- 5 metacrilatos que contêm enxofre tais como
 metacrilato de etilsulfiniletila,
 metacrilato de 4-tiocianatobutila,
 metacrilato de etilsulfoniletila,
 metacrilato de tiocianatometila,
- 10 metacrilato de metilsulfinilmetila,
 sulfito de bis(metacrililoioxietila);
 metacrilatos que contêm fósforo, boro e/ou sílica, tais como me-
 tacrilato de 2-(dimetilfosfato)propila,
 metacrilato de 2-(etilenefosfito)propila,
- 15 metacrilato de dimetilfosfinometila,
 metacrilato de dimetilfosfonoetila,
 fosfonato de dietilmetacrilatoila,
 fosfato de dipropilmetacrilatoila, metacrilato de 2-(dibutilfosfono)etila, borato de
 2,3-butilenemetacrilatoiletila, metildietoximetacrilatoiletoxisilano, metacrilato de
- 20 dietilfosfatoetila.

Esses monômeros podem ser usados individualmente ou como uma mistura.

- Os metacrilatos etoxilados que podem ser usados para a prepa-
 ração dos segmentos polares D podem ser obtidos, por exemplo, através da
- 25 transesterificação de (met) acrilatos de alquila com álcoois etoxilados que de
 mais preferência tenham de 1 até 20, especificamente a partir de 2 até 8
 grupos etóxi. O radical hidrófobo dos álcoois etoxilados pode compreender,
 de preferência a partir de 1 até 40, especificamente de 4 até 22 átomos de
 carbono, e podem ser usados tanto os radicais de álcool lineares ou ramifi-
- 30 cados. Em uma outra modalidade de preferência, os (met)acrilatos etoxila-
 dos tem um grupo final OH.

Os exemplos de etoxilados comercialmente disponíveis que po-

dem ser empregados para a preparação dos (met) acrilatos etoxilados são os éteres das marcas Lutensol[®] A, especificamente Lutensol[®] A 3 N, Lutensol[®] A 4 N, Lutensol[®] A 7 N e Lutensol[®] A 8 N, éteres das marcas Lutensol[®] TO, especificamente Lutensol[®] TO 2, Lutensol[®] TO 3, Lutensol[®] TO 5, Lutensol[®] TO 6, Lutensol[®] TO 65, Lutensol[®] TO 69, Lutensol[®] TO 7, Lutensol[®] TO 79, Lutensol[®] 8 e Lutensol[®] 89, éteres das marcas Lutensol[®] AO, especificamente Lutensol[®] AO 3, Lutensol[®] AO 4, Lutensol[®] AO 5, Lutensol[®] AO 6, Lutensol[®] AO 7, Lutensol[®] AO 79, Lutensol[®] AO 8 e Lutensol[®] AO 89, éteres das marcas Lutensol[®] ON, especificamente Lutensol[®] ON 30, Lutensol[®] ON 50, Lutensol[®] ON 60, Lutensol[®] ON 65, Lutensol[®] ON 66, Lutensol[®] ON 70, Lutensol[®] ON 79 e Lutensol[®] ON 80, éteres das marcas Lutensol[®] XL, especificamente Lutensol[®] XL 300, Lutensol[®] XL 400, Lutensol[®] XL 500, Lutensol[®] XL 600, Lutensol[®] XL 700, Lutensol[®] XL 800, Lutensol[®] XL 900 e Lutensol[®] XL 1000, éteres das marcas Lutensol[®] AP, especificamente Lutensol[®] AP 6, Lutensol[®] AP 7, Lutensol[®] AP 8, Lutensol[®] AP 9, Lutensol[®] AP 10, Lutensol[®] AP 14 e Lutensol[®] AP 20, éteres das marcas IMBENTIN[®], especificamente da marcas IMBENTIN[®] AG, das marcas IMBENTIN[®] U, das marcas IMBENTIN[®] C, das marcas IMBENTIN[®] T, das marcas IMBENTIN[®] OA, da marca IMBENTIN[®] POA, da marca IMBENTIN[®] N e da marca IMBENTIN[®] O e éteres da marca Marlipal[®], especificamente Marlipal[®] 1/7, Marlipal[®] 1012/6, Marlipal[®] 1618/1, Marlipal[®] 24/20, Marlipal[®] 24/30, Marlipal[®] 24/40, Marlipal[®] O13/20, Marlipal[®] O13/30, Marlipal[®] O13/40, Marlipal[®] O25/30, Marlipal[®] O25/70, Marlipal[®] O45/30, Marlipal[®] O45/40, Marlipal[®] O45/50, Marlipal[®] O45/70 e Marlipal[®] O45/80.

Entre esses é dada preferência específica a (met)acrilatos de aminoalquila e (met)acrilamidas de aminoalquila, por exemplo, N-(3-dimetilaminopropil) metacrilamida (DMAPMAM), e (met)acrilatos de hidroxi-alquila, por exemplo, o metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA).

Além dos copolímeros dibloco, a presente invenção também provê copolímeros multibloco que tenham, pelo menos três, de preferência pelo menos quatro blocos. Esses copolímeros de bloco podem ter blocos alternados. Além disso os copolímeros em bloco também podem estar pre-

sentos como copolímeros pente ou como copolímeros estrela.

Em consequência, os copolímeros em bloco de preferência que tenham segmentos hidrófobos P e segmentos polares D podem ser representados pela fórmula

$$5 \quad P_m-D_n \quad (V)$$

na qual m e n são cada um independentemente números inteiros na faixa a partir de 1 até 40, especificamente de 1 até 5 e de preferência 1 ou 2, sem nenhuma intenção que isso possa impor uma restrição. Quando m for igual a 1 e n for igual a 5, isso pode, por exemplo, resultar em um estrela ou em um
10 copolímero em bloco tendo blocos P-D-P-D alternados.

O comprimento dos segmentos hidrófobo e polar pode variar dentro de faixas amplas. O segmento hidrófobo P tem de preferência um grau de média em peso de polimerização de pelo menos 10, especificamente de pelo menos 50. Os graus de média de peso de polimerização dos seg-
15 mentos hidrófobos fica de preferência na faixa a partir de 20 até 5000, especificamente a partir de 60 até 2000.

O comprimento do segmento polar D é de pelo menos 3, de preferência de pelo menos 5, e de mais preferência de pelo menos 10 unidades de monômero, este número sendo representado pelo índice X na fórmula
20 (III).

Os segmentos polares D têm de preferência um grau de média em peso de polimerização na faixa de 10 até 1000.

Em um aspecto específico, a proporção em peso dos segmentos polares D para os segmentos hidrófobos P está na faixa a partir de 1:1 até
25 1:100, de preferência a partir de 1:2 até 1:30.

Em uma modalidade de preferência da presente invenção, os , os comprimentos dos segmentos hidrófobos para os segmentos polares do copolímero tem uma proporção na faixa a partir de 10:1 até 1:10, de preferência de 5:1 até 1:2, e de mais preferência a partir de 3:1 até 1:1, embora a
30 presente invenção também pretenda englobar outras proporções de comprimento dos blocos na relação de um com o outro.

Aquelas pessoas versadas na técnica são sabedores da capaci-

dade de polidispersão dos copolímeros em bloco e dos segmentos específicos. Os valores informados se referem a média de peso do peso molecular.

Os copolímeros em bloco modificadores e fricção podem ser obtidos, por exemplo, através da troca da composição da mistura de monôme-
5 ros a ser polimerizada durante a polimerização. Isso pode ser efetuado de forma contínua ou de forma descontínua, em cada caso para a preparação dos segmentos hidrófobos e polares.

Para esse fim, monômeros ou misturas de monômeros diferentes podem ser adicionados em forma de batelada a mistura de reação. Nes-
10 se contexto o caráter "com vida" dos processos ATRP devem ser levados em conta, de tal modo que a reação possa ser interrompida durante um período de tempo prolongado entre a adição dos monômeros ou de misturas de monômeros diferentes. Um resultado similar também pode ser conseguido, no caso de uma adição contínua de monômeros, através da mudança
15 abrupta das suas composições em tempos determinados.

Os monômeros anteriormente mencionados podem ser polimerizados por meio de iniciadores que tenham um grupo de átomos transferível. Em geral, esses iniciadores podem ser descritos pela fórmula $Y-(X)_m$ na qual Y representa a molécula do núcleo que é presumida como formadora dos
20 radicais, X representa a um átomo transferível ou um grupo de átomos transferíveis, e m é um número inteiro na faixa de 1 até 10, dependendo da funcionalidade do grupo Y. Se $m > 1$, os grupos de átomos diferentes transferíveis X pode ter uma definição diferente. Quando a funcionalidade do iniciador é > 2 , são obtidos polímeros do tipo de estrela. Os átomos ou grupos de
25 átomos transferíveis de preferência são os halogênios, por exemplo, Cl, Br e/ou I.

Como mencionado acima, é presumível que do grupo Y que formam radicais que servem como uma molécula iniciadora, este radical, esse radical se adicionando sobre os monômeros etilenicamente não-
30 saturados. O Grupo Y por essa razão tem de preferência substituintes que podem estabilizar radicais. Esses substituintes incluem -CN, -COR e -CO₂R, onde R é, em cada caso um radical alquila ou arila, e/ou grupos arila ou he-

teroarila.

Os radicais alquila são hidrocarbonetos saturados ou não-saturados, lineares ou ramificados que tenham a partir de 1 até 40 átomos de carbono, por exemplo, metila, etila, propila, butila, pentila, 2-metilbutila, pentenila, ciclohexila, heptila, 2-metilheptenila, 3-metilheptila, octila, nonila, 3-etilnonila, decila, undecila, 4-propenilundecila, dodecila, tridecila, tetradecila, pentadecila, hexadecila, heptadecila, octadecila, nonadecila, eicosila, cetileicosila, docosila e/ou eicosiltetatriacontila.

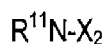
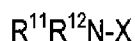
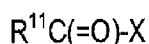
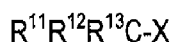
Os radicais arila são radicais aromáticos cíclicos que tem de 6 até 14 átomos de carbono no anel aromático. Esses radicais podem ser substituídos. Os substituintes são, por exemplo, grupos de alquila linear e ramificada que tenham de 1 até 6 átomos de carbono, por exemplo, metil, etil, propil, butil, pentil, 2-metilbutil ou hexil; grupos cicloalquila, por exemplo, ciclopentil e ciclohexil; grupos aromáticos tais como fenil ou naftil; grupos amino, grupos de éter, grupos de éster e halogenetos.

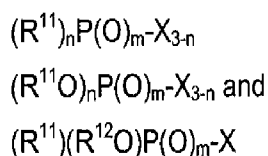
Os radicais aromáticos incluem, por exemplo, fenil, xilil, toluil, naftil ou bifenil.

O termo "heteroarila" indica um sistema de anéis heteroaromáticos no qual pelo menos um grupo CH tenha sido substituído por N, ou dois grupos CH adjacentes por S, O ou NH, tal como um radical de tiofeno, furano, pirrol, tiazol, oxazol, piridina, pirimidina e benzo[a]furano, cada um dos quais pode, do mesmo modo, ter os substituintes acima mencionados.

Um iniciador que pode ser usado de acordo com a invenção, pode ser qualquer composto que tenha um ou mais átomos ou grupos de átomos que possam ser transferidos através de um mecanismo de radical livre sob as condições de polimerização.

Os iniciadores adequados incluem aqueles das fórmulas:





- nas quais X é selecionado a partir do grupo que consiste em Cl, Br, I, OR¹⁰
- 5 [no qual R¹⁰ é um grupo alquila de 1 até 20 átomos de carbono, em que cada átomo de hidrogênio pode ser substituído independentemente por um halogeneto, de preferência fluoreto ou cloreto, alquenila de 2 até 20 átomos de carbono, de preferência vinila, alquinila de 2 até 10 átomos de carbono, de preferência acetilenila, fenila que pode ser substituída por de 1 to 5 átomos
- 10 de halogênio ou grupos alquila que tenham a partir de 1 até 4 átomos de carbono, ou aralquila (alquila substituído com arila na qual o grupo arila é fenila ou fenila substituído e o grupo alquila é uma alquila que tenha de 1 até 6 átomos de carbono, por exemplo, benzila)]; SR¹⁴, SeR¹⁴, OC(=O)R¹⁴, OP(=O)R¹⁴, OP(=O)(OR¹⁴)₂, OP(=O)OR¹⁴, O-N(R¹⁴)₂, S-C(=S)N(R¹⁴)₂, CN,
- 15 NC, SCN, CNS, OCN, CNO e N₃, em que R¹⁴ é um grupo arila ou um grupo alquila linear ou ramificada que tenha de 1 até 20, de preferência de 1 até 10, átomos de carbono, em que dois grupos R¹⁴, se presentes, podem formar em conjunto um anel heterocíclico de 5-, 6- ou 7- elementos; e

- R¹¹, R¹² e R¹³ são cada um selecionados de forma independente
- 20 a partir do grupo que consiste em hidrogênio, halogênios, grupos alquila que tenham de 1 até 20, de preferência a partir de 1 até 10 e de mais preferência de 1 até 6, átomos de carbono, grupos cicloalquila que tenham de 3 até 8 átomos de carbono, R^{8*}₃Si, C(=Y*)R^{5*}, C(=Y*)NR^{6*}R^{7*}, nos quais Y*, R^{5*}, R^{6*} e R^{7*} são cada um definidos acima, COCl, OH (um dos radicais R¹¹, R¹² e R¹³
- 25 é, de preferência OH), CN, grupos alquenila ou alquinila que tenham de 2 até 20 átomos de carbono, de preferência a partir de 2 até 6 átomos de carbono, e de mais preferência grupos de alila ou vinila, oxiranila, glicidila, alquilenos ou alquilenos que tenham de 2 até 6 átomos de carbono, que são substituídos por oxiranila ou glicidila, arila, heterociclila, aralquila, aralquenila
- 30 (alquenila substituída com arila, em que a arila é como definida acima e alquenila é vinila que é substituída por um ou dois grupos de C₁ até C₆ alquila e/ou átomos de halogênio, de preferência por cloro), grupos alquila que te-

nham de 1 até 6 átomos de carbono nos quais a partir de um até todos os átomos de hidrogênio, um deles é/são, substituído(s) por halogênio (de preferência flúor ou cloro quando um ou mais dos átomos de hidrogênio forem substituídos, e de preferência flúor, cloro ou bromo se um átomo de hidrogênio for substituído), grupos alquila que tenham de 1 até 6 átomos de carbono que são substituídos por a partir de 1 até 3 substituintes (de preferência 1) selecionados a partir do grupo que consiste em C₁-C₄ alcóxi, arila, heterocíclica, C(=Y*)R^{5*} (onde R^{5*} é como definido acima), C(=Y*)NR^{6*}R^{7*} (em que R^{6*} e R^{7*} são cada um como definidos acima), oxiranila e glicídila; (de preferência 10
 cia não mais do que 2 dos radicais R¹¹, R¹² e R¹³ são hidrogênio; de mais preferência não mais do que um dos radicais R¹¹, R¹² e R¹³ é hidrogênio); m = 0 ou 1; e m = 0, 1, ou 2.

Os iniciadores de preferência específica incluem os halogenetos de benzila, tais como o p-clorometilestireno, α-dicloroxileno, α,α-dicloroxileno, α,α-dibromoxileno e hexakis(α-bromometil)benzeno, cloreto de benzila, brometo de benzila, 1-bromo-1-feniletano e 1-cloro-1-feniletano;

derivados de ácidos carboxílicos que sejam halogenados na posição α-, por exemplo, propil 2-bromopropionato, metil 2-cloropropionato, etil 20
 2-cloropropionato, metil 2-bromopropionato, etil 2-bromoisobutirato;

halogenetos de tosila tais como o cloreto de p-toluenossulfonila; halogenetos de alquila, tais como tetraclorometano, tribromo(met)ano, cloreto de 1-viniletila, brometo de 1-viniletila; e derivados de halogênio de ésteres fosfóricos tal como o cloreto de dimetilfosforila.

25 O iniciador é usado em geral em uma concentração na faixa a partir de 10⁻⁴ mol/l até 3 mol/l, de preferência na faixa a partir de 10⁻³ mol/l até 10⁻¹ mol/l, e de mais preferência na faixa a partir de 5*10⁻² mol/l até 5*10⁻¹ mol/l, sem nenhuma intenção que isso deva impor uma restrição. Se todo o monômero for convertido, o peso molecular do polímero é calculado a partir da proporção do iniciador para o monômero. Esta proporção está, de 30
 preferência, na faixa de 10⁻⁴:1 até 0.5:1, de mais preferência na faixa de 5*10⁻³:1 até 5*10⁻²:1.

Para realizar a polimerização, são usados catalisadores que compreendam pelo menos um metal de transição. Nesse contexto, pode ser usado qualquer composto de metal de transição que possa formar um ciclo redox com o iniciador ou com a cadeia do polímero que tenha um grupo de

5 átomos transferível. Nesses ciclos, o grupo de átomos transferível e o catalisador formam de modo reversível uma ligação, e o estado de oxidação do metal de transição é aumentado ou abaixado. É presumido que os radicais livres são liberados ou extraídos ao mesmo tempo, de tal forma que a concentração do radical livre permaneça bem baixa. No entanto, também é pos-

10 sível que a adição do composto de metal de transição para o grupo de átomo transferível permita ou facilite a inserção dos monômeros etilenicamente não-saturados dentro da ligação Y-Z ou $Y(M)_zX$, na qual Y e X são cada um como definidos acima e M indica os monômeros, enquanto que z representa o grau de polimerização.

15 Os metais de transição de preferência neste contexto são Cu, Fe, Cr, Co, Ni, Sm, Mn, Mo, Ag, Zn, Pd, Pt, Re, Rh, Ir, In, Yd e/ou Ru, cada um dos quais é usado em estados de oxidação adequados. Esses metais podem ser usados individualmente e como uma mistura. É presumido que esses metais catalisem os ciclos redox da polimerização, os pares redox

20 Cu^+/Cu^{2+} ou Fe^{2+}/Fe^{3+} por exemplo, sendo eficazes. Por consequência os compostos de metal são adicionados a mistura de reação na forma de halogenetos, por exemplo, cloreto ou brometo, na forma de alcóxido, hidróxido, óxido, sulfato, fosfato ou fosfato de hexaflúor, sulfato de trifluorometano. Os compostos metálicos de preferência incluem Cu_2O , $CuBr$, $CuCl$, CuI , CuN_3 ,

25 $CuSCN$, $CuCN$, $CuNO_2$, $CuNO_3$, $CuBF_4$, $Cu(CH_3COO)$, $Cu(CF_3COO)$, $FeBr_2$, $RuBr_2$, $CrCl_2$ e $NiBr_2$.

Também é possível o uso de compostos em estados de oxidação mais elevados, por exemplo, $CuBr_2$, $CuCl_2$, CuO , $CrCl_3$, Fe_2O_3 e $FeBr_3$. Nesses casos, a reação pode ser iniciada com o auxílio de formadores de

30 radical livre clássicos, por exemplo, AIBN. Neste caso, os compostos de metal de transição são inicialmente reduzidos, uma vez que eles são reagidos com os radicais livres obtidos a partir dos formadores de radicais livres clás-

sicos. Isso é ATRP reverso, como foi descrito por Wang e Matyjaszewski em *Macromolecules* (1995), Vol. 28, pags. 7572 a 7573.

Além disso, os metais de transição podem ser usados para a catálise, na medida em que o metal estiver no estado de oxidação zero, de forma específica em uma mistura com os compostos antes mencionados, como ilustrado, por exemplo, na WO 98/40415. Nesses casos, a velocidade de reação da reação pode ser aumentada. É presumido que isso aumenta a concentração do composto de metal de transição cataliticamente ativo através da comproporcionalização dos metais de transição em um estado elevado de oxidação com o metal de transição metálico.

A proporção molar do metal de transição para o iniciador fica em geral na faixa de 0.0001:1 até 10:1, de preferência na faixa de 0.001:1 até 5:1 e de mais preferência na faixa de 0.01:1 até 2:1, sem nenhuma intenção de que isso possa impor uma restrição.

A polimerização é realizada na presença de ligantes que podem formar um composto de coordenação com o(s) catalisador(es) metálico(s). Entre outras funções, esses ligantes servem para o aumento da solubilidade do composto de metal de transição. Uma outra função importante dos ligantes é a de impedir a formação de compostos organometálicos estáveis. Isso é importante especificamente uma vez que esses compostos estáveis podem não se polimerizar sob as condições de reação selecionadas. Além disso, é presumido que os ligantes facilitam a separação do grupo de átomo transferível.

Esses ligantes são conhecidos per se e estão descritos, por exemplo, nas WO 97/18247, WO 98/40415. Esses compostos, em geral, tem um ou mais átomos de nitrogênio, oxigênio, fósforo e/ou enxofre através dos quais o átomo de metal pode ser ligado. Muitos de tais ligantes podem ser ilustrados, de um modo geral pela fórmula $R^{16}-Z-(R^{18}-Z)_m-R^{17}$ na qual R^{16} e R^{17} são cada um independentemente H, C_1 até C_{20} alquila, arila, heterocíclica, cada um dos quais pode ser substituído opcionalmente. Esses substituintes incluem radicais alcóxi e os radicais alquilamino. R^{16} e R^{17} podem formar opcionalmente um anel heterocíclico saturado ou não-saturado. Z é O,

S, NH, NR^{19} ou PR^{19} , em que R^{19} é como definido para R^{16} . R^{18} é independentemente um grupo divalente que tem de 1 até 40 átomos de carbono, de preferência de 2 até 4 átomos de carbono, que pode ser linear, ramificado ou cíclico, por exemplo, um grupo metileno, etileno, propileno ou butileno. A

5 definição de alquila e de arila foi dada acima. Os radicais heterocíclica são radicais cíclicos que tem de 4 até 12 átomos de carbono nos quais um ou mais dos grupos de CH_2 do anel tenham sido substituídos por grupos de heteroátomos, tais como O, S, NH e/ou NR, em que o radical R é como definido para R^{16} .

10 Um outro grupo de ligantes adequados pode ser ilustrado através da fórmula



na qual R^1 , R^2 , R^3 e R^4 são cada um independentemente um radical H, C_1 até C_{20} alquila, arila, heterocíclica e/ou heteroarila, em que os radicais R^1 e R^2 ou R^3 e R^4 juntos podem formar um anel saturado ou não-saturado.

15 Os ligantes de preferência neste contexto são os ligantes de quelato que contém átomos de nitrogênio.

Os ligantes de preferência incluem trifenilfosfina, 2,2-bipiridina, alquil-2,2-bipiridina, tais como 4,4-di(5-nonil)-2,2-bipiridina, 4,4-di(5-heptil)-2,2-bipiridina, tris(2-aminoetil)amina (TREN), N,N,N',N',N"-pentametildietilenotriamina, 1,1,4,7,10,10-hexametiltriétilenotetramina e/ou tetrametilétilenodiamina. Outros ligantes de preferência estão descritos, por exemplo, na, WO 97/47661. Os ligantes podem ser usados de forma individual ou como uma mistura.

20

Estes ligantes podem formar compostos de coordenação in situ com os compostos de metal, ou podem primeiramente ser formados como compostos de coordenação e, então, ser adicionados à mistura de reação.

25

A razão do ligante para o metal de transição depende da dentici-

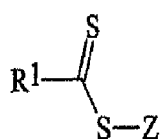
dade do ligante e do número de coordenação do metal de transição. Geralmente, a razão molar é da faixa de 100:1 a 0,1:1, preferivelmente de 6:1 a 0,1:1 e mais preferencialmente de 3:1 a 0,5:1, sem a intenção que isto imponha alguma restrição.

- 5 Os monômeros, os catalisadores de metais de transição, os ligantes e os iniciadores são selecionados dependendo da solução de polímero desejada. É presumido que uma constante de alta velocidade da reação entre o complexo de metal de transição-ligante e o grupo de átomos transferível é essencial para uma distribuição estreita de peso molecular. Quando a
- 10 constante de velocidade dessa reação é muito baixa, a concentração de radicais livres se torna muito alta, de modo que ocorrem reações típicas de terminação, que são responsáveis por uma distribuição de peso molecular mais ampla. A velocidade da troca é dependente, por exemplo, do grupo de átomos transferíveis, do metal de transição, dos ligantes e do ânion do composto do metal de transição. Informação valiosa com relação a seleção desses componentes por ser encontrada peãs pessoas versadas na técnica, por exemplo, na WO 98/40415.

- Além do processo ATRP ilustrado acima, os copolímeros em bloco da invenção também podem ser, obtidos por exemplo, através dos
- 20 métodos raft ("Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer"). Este processo é ilustrado em detalhe, por exemplo, na WO 98/01478, que é incorporada por referência para as finalidades desta descrição.

- Nesse processo, as composições de monômero são executadas na presença de reagentes de transferência de cadeia, de tal forma que se
- 25 processa um processo de polimerização de um radical livre "com vida". Nesse processo, são usados de forma específica ésteres ditiocarboxílicos, embora ésteres ditiocarboxílicos poliméricos também sejam conhecidos.

Os reagentes de transferência de cadeia de preferência incluem, especificamente os ésteres ditiocarboxílicos da fórmula



(VII),

na qual o radical R^1 é hidrogênio, halogênio ou um grupo tendo de 1 to 20 átomos de carbono, e o radical Z é um grupo que tem de 1 to 20 átomos de carbono. Os radicais R^1 e/ou Z tem, de preferência um grupo de estabilização de radical livre. A expressão grupo de estabilização de radical livre foi explicada em relação ao processo ATRP.

Os ésteres ditiocarboxílicos de preferência incluem o ditiioformato de cumil (ditiioformato de 2-fenilprop-2-ila), ditiobenzoato de cumil (ditiobenzoato de 2-fenilprop-2-ila), ditiobenzoato de benzil e ditiacetato de benzil.

A polimerização RAFT é iniciada geralmente com os formadores de radical livre clássicos. Esses formadores incluem os iniciadores azo que são bem conhecidos dentro do campo técnico, tais como AIBN e 1,1-azobisciclohexanocarbonitrila, e também os compostos de peróxido, tais como o peróxido de metil etil cetona, peróxido de acetilacetona, peróxido de dilaúril, per-2-etilhexanoato de terc-butila, peróxido de cetona, peroxoato de terc-butila, peróxido de metil isobutil cetona, peróxido de ciclohexanona, peróxido de dibenzila, peroxibenzoato de terc-butila, peroxiisopropilcarbonato de terc-butila, 2,5-bis(2-etilhexanoilperóxi)-2,5-dimetilhexano, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butila, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butila, peróxido de dicumila, 1,1-bis(terc-butilperoxi)ciclohexano, 1,1-bis(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, hidroperóxido de cumila, hidroperóxido de terc-butila, peroxidicarbonato de bis(4-terc-butila), misturas de dois ou mais dos compostos anteriormente mencionados uns com os outros, e também misturas dos compostos anteriormente mencionados com compostos que não foram mencionados e que podem do mesmo modo formar radicais livres.

A polimerização pode ser realizada em pressão padrão, pressão reduzida ou em pressão elevada. A temperatura da polimerização também não é importante. No entanto, ela fica em geral na faixa de -20°C até 200°C , de preferência de 0°C a 130°C e de mais preferência de 60°C a 120°C .

A polimerização pode ser executada com ou sem solvente. O termo solvente é para ser entendido neste contexto em um sentido amplo.

A polimerização é executada de preferência em um solvente não-polar. Esses solventes incluem solventes de hidrocarboneto, por exemplo, solventes aromáticos tais como tolueno, benzeno e xileno, hidrocarbonetos saturados, por exemplo, ciclohexano, heptano, octano, nonano, decano, dodecano, que também podem estar presentes em forma ramificada. Esses solventes podem ser usados de modo individual e como uma mistura. Os solventes de preferência específica são os óleos minerais e óleos sintéticos, e também as misturas dos mesmos. Entre esses, é dada preferência específica aos óleos minerais.

Os óleos minerais são conhecidos per se e estão comercialmente disponíveis. Eles são obtidos geralmente a partir de óleo mineral ou de óleo bruto por processos de destilação e/ou de refino, a expressão óleo mineral incluindo especificamente as frações de alto ponto de ebulição de óleo bruto ou mineral.

Em geral, o ponto de ebulição de óleo mineral é mais alto do que 200° C, de preferência mais alto do que 300°C a 50 mbar. A produção através de carbonização em baixa temperatura do óleo de caldeira, carvão mineral de cozinha ou betuminoso, destilação do carvão mineral marrom com a exclusão do ar, e também a hidrogenação do carvão mineral betuminoso ou marrom é da mesma forma possível. Os óleos minerais também são produzidos em uma proporção menor a partir de materiais em bruto de origem vegetal (por exemplo, de jojoba ou de sementes de colza) ou animal (por exemplo, óleo de mocotó). Por consequência, os óleos minerais têm, dependendo da sua origem, proporções diferentes de hidrocarbonetos aromáticos, cíclicos, ramificados e lineares.

Em geral, é marcada uma distinção entre frações com base em parafina, naftênicas e aromáticas em óleos brutos ou em óleos minerais, em que a expressão fração com base em parafina representa isoalcanos de cadeia mais longa ou de alta ramificação, e as frações naftênicas representam cicloalcanos. Além disso, os óleos minerais, dependendo da sua origem e acabamento, têm frações diferentes de n-alcanos, isoalcanos que têm um baixo grau de ramificação, conhecidos como parafinas ramificadas de mono-

metila, e compostos que têm heteroátomos, especificamente O, N e/ou S, aos quais são atribuídas propriedades polares. A fração de n-alcanos em óleos minerais de preferência é de menos do que 3% em peso, a proporção dos compostos que contêm O, N e/ou S sendo menos do que 6% em peso.

- 5 A proporção dos aromáticos e das parafinas ramificadas de mono-metila está, em geral, em cada caso na faixa de 0 até 30% em peso. Em um aspecto interessante, o óleo mineral compreende principalmente alcanos naftênicos e com base em parafina que têm de um modo geral mais do que 13, de preferência mais do que 18 e de maior preferência mais do que 20 átomos de carbono. A fração desses compostos é em geral $\geq 60\%$ em peso, de preferência $\geq 80\%$ em peso, sem nenhuma intenção de que isso deva impor uma restrição.

- 15 Uma análise de óleos minerais de preferência específica que foi efetuada por meio de processos convencionais tais como a separação de uréia e cromatografia líquida sobre sílica-gel mostra, por exemplo, os seguintes constituintes, as percentagens com relação ao peso total do óleo mineral específico usado:

- n-alcanos tendo de aproximadamente 18 a 31 átomos de carbono:
- 20 0,7-1,0%,
- alcanos ligeiramente ramificados tendo de 18 a 31 átomos de carbono:
- 1,0-8,0%,
- aromáticos tendo de 14 a 32 átomos de carbono:
- 25 0,4-10,7%,
- iso- e cicloalcanos tendo de 20 a 32 átomos de carbono:
- 60,7-82,4%,
- compostos polares:
- 0,1-0,8%,
- 30 perda:
- 6,9-19,4%.

Informação valiosa com relação à análise dos óleos minerais e

uma relação dos óleos minerais que têm uma composição diferente podem ser encontradas, por exemplo, na Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edição em CD-ROM, 1997 sob "lubricants and related products".

- 5 Os óleos sintéticos incluem os ésteres orgânicos, éteres orgânicos tais como os óleos de silicone, e hidrocarbonetos sintéticos, especificamente as poliolefinas. Elas são usualmente um tanto mais caras do que os óleos minerais, porém têm vantagens com relação ao seu desempenho. Para ilustração, também deve ser feita referência às classes 5 API dos tipos de
- 10 óleo de base (API: American Petroleum Institute), esses óleos de base sendo utilizáveis com preferência específica como o solvente.

Esses solventes podem ser usados, inter alia, em uma quantidade a partir de 1 até 99% em peso, de preferência de 5 até 95% em peso, de mais preferência de 5 a 60% em peso e de maior preferência de 10 a 50%

15 em peso, com base no peso total da mistura, sem nenhuma intenção de que isso deva impor uma restrição.

Os copolímeros em blocos preparados dessa forma têm, em geral um peso molecular na faixa a partir de 1000 até 1.000.000 g/mol, de preferência na faixa de 10^3 a $500 \cdot 10^3$ g/mol e de mais preferência na faixa de $20 \cdot 10^3$ a $300 \cdot 10^3$ g/mol, sem nenhuma intenção de que isso possa impor

20 uma restrição. Esses valores se referem ao peso médio do peso molecular dos polímeros dispersos na composição.

As vantagens específicas do ATRP ou do RAFT em comparação com os processos de polimerização de radicais livres convencionais, consistem na capacidade da preparação de polímeros com uma distribuição de

25 peso molecular restrita. Sem nenhuma intenção de que isso possa impor uma restrição, os polímeros da invenção têm uma capacidade de polidispersão, dada pelo M_w/M_n na faixa a partir de 1 a 12, de preferência de 1 a 4,5, de mais preferência de 1 a 3 e de maior preferência de 1,05 até 2.

30 O peso médio de peso molecular M_w e o peso molecular numérico médio M_n podem ser determinados através de métodos conhecidos, por exemplo, por cromatografia de permeação de gel (GPC).

As composições lubrificantes da invenção compreendem óleo de base além dos copolímeros em bloco.

Um óleo de base adequado é, em princípio, qualquer composto que assegure uma película lubrificante suficiente que não se rompa, mesmo em temperaturas elevadas. As viscosidades, por exemplo, podem servir para determinar esta propriedade, como estão delineadas, por exemplo, nas especificações SAE para óleos para motor. Os compostos adequados para essa finalidade incluem os óleos naturais, óleos minerais e óleos sintéticos, e também as misturas dos mesmos.

Os óleos naturais são óleos animais ou vegetais, por exemplo, óleos de mocotó ou óleos de jojoba. Os óleos minerais foram descritos em detalhe acima como um solvente. Eles são especialmente vantajosos com relação ao seu custo favorável. Os óleos sintéticos incluem os ésteres orgânicos, hidrocarbonetos sintéticos, especificamente as poliolefinas, que satisfaçam às exigências anteriormente mencionadas. Eles são usualmente um pouco mais dispendiosos do que os óleos minerais, porém têm vantagens com relação à sua performance.

Esses óleos de base também podem ser usados como misturas e estão em muitos casos comercialmente disponíveis.

Os lubrificantes da invenção são adequados de forma específica como graxas e óleos lubrificantes, os quais incluem os óleos para motores, óleos de caixa de mudança, óleos para turbinas, fluidos hidráulicos, óleos para bombas, óleos para transferência de calor, óleos para isolamento, óleos para corte e óleos para cilindros.

Além dos constituintes descritos, as composições lubrificantes da invenção podem ter um ou mais aditivos que são bastante conhecidos no campo técnico.

Esses aditivos incluem aumentadores do índice de viscosidade, antioxidantes, composições antienvelhecimento, inibidores de corrosão, detergentes, dispersantes, aditivos EP, desespumantes, modificadores de atrito, depressores do ponto de derramamento, corantes, odorantes e/ou desmulsificantes.

Os aditivos põem em execução desempenho favorável de fluxo em baixas e altas temperaturas (aumento do índice de viscosidade), eles põem sólidos em suspensão (desempenho de detergente/ dispersante), neutralizam produtos ácidos da reação e formam uma película de proteção sobre a superfície do cilindro (aditivo EP "extrema pressão"). Outras informações valiosas podem ser encontradas pelas pessoas versadas na técnica na Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edição em CD-ROM, edição de 1998.

As quantidades nas quais esses aditivos são usados são dependentes do campo de uso do lubrificante. Em geral, a fração do óleo de base é, no entanto, entre 25 a 90% em peso, de preferência de 50 a 75% em peso. A fração do copolímero em bloco de modificação de atrito nos lubrificantes da invenção é de preferência na faixa a partir de 0,01 a 50% em peso, de mais preferência na faixa de 0,01 a 25% em peso. No entanto, também existem casos nos quais a adição de um óleo de base pode ser dispensada. Quando, por exemplo, o peso molecular do copolímero em bloco é selecionado em um nível tão baixo que ele seja com facilidade de fluxo livre, mesmo sem a adição de um óleo de base, por exemplo, no caso dos copolímeros em bloco oligoméricos, a fração do copolímero em bloco de modificação de atrito nos lubrificantes da invenção também pode ser a partir de 0,01 a 100% em peso.

A invenção será ilustrada abaixo em mais detalhe através de exemplos e de exemplos comparativos sem nenhuma intenção de que a invenção deva ficar restrita a esses exemplos.

25 Exemplos de 1 a 4

Os experimentos de polimerização RAFT foram realizados em um frasco de fundo redondo que foi equipado com um agitador saber, placa quente, cobertura de nitrogênio, resfriador intenso e funil de gotejamento. 608,0 g da mistura LIMA (LIMA: mistura de metacrilatos de cadeia longa que foi obtida a partir da reação de metacrilato de metila com ® LIAL 125 da Sasol; C₁₂ a C₁₅ álcool graxo) junto com 2,90 g de ditiobenzoato de cumil, 1,22 g of tBPO (peroctoato de terc-butil) e 160 g of óleo mineral foram inici-

almente carregados no frasco de reação e tomados inertes através da adição de gelo seco e da cobertura com nitrogênio. Em seguida, a mistura foi aquecida para 85°C com agitação.

Depois de um tempo de reação de aproximadamente 5 horas, foram adicionados 32,0 g de monômero de dispersão. Depois de 2,5 horas, foi adicionado 0,64 g de tBPO e a mistura de reação foi agitada a 85°C de um dia para o outro. É obtida uma solução transparente viscosa do polímero em óleo. Os monômeros de dispersão usados podem ser tomados da Tabela 1.

A estrutura dos melhoradores de VI foi analisada por meio de métodos de análise cromatográfica tais como a cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), cromatografia líquida de gradiente de alta pressão (H-PLC gradiente) e cromatografia líquida de duas dimensões. Os resultados obtidos estão relacionados na Tabela 1.

15 Exemplos comparativos de 1 a 4 e 9

855,0 g de LIMA são misturados com 45,0 g de monômero de dispersão e 27,0 g de mercaptano de dodecila (DDM). 11,1 g dessa mistura são carregados junto com 100,0 g de óleo mineral para dentro do frasco de reação de uma aparelhagem de agitação de 2 litros com o agitador de saber, motor de agitador, resfriador, termômetro, bomba de alimentação e entrada para gás inerte. A aparelhagem é tornada inerte e aquecida para 100°C com o auxílio de um banho de óleo. A mistura de monômeros restante é misturada com 1,78 g de tBPO (peroctoato de terc-butila). Quando o frasco de reação tenha atingido a temperatura interna desejada de 100°C, é adicionado 0,33 g de tBPO, e a alimentação do monômero é iniciada ao mesmo tempo através de uma bomba. O monômero é adicionado de modo uniforme durante um período de 210 minutos na temperatura acima mencionada. Duas horas depois do final da alimentação, outros 1,80 g de tBPO são adicionados e a mistura é agitada a 100°C durante mais duas horas. É obtida uma solução transparente, de baixa viscosidade do polímero acima mencionado em óleo.

É obtida uma solução viscosa, transparente do polímero em óleo. Os monômeros de dispersão usados podem ser tomados da Tabela 1.

A estrutura dos melhoradores de VI foi analisada por meio de métodos de análise cromatográfica tais como a cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), cromatografia líquida de gradiente de alta pressão (H-PLC gradiente) e cromatografia líquida de duas dimensões. Os resultados obtidos estão relacionados na Tabela 1.

Tab. 1: Composição dos melhoradores de VI

	Monômero de dispersão	Arquitetura
Exemplo 1	DMAPMAM	Copolímero em bloco
Exemplo 2	HEMA	Copolímero em bloco
Exemplo 3	Metacrilato etoxilado	Copolímero em bloco
Exemplo 4	DMAEMA	Copolímero em bloco
Exemplo comparativo 1	DMAPMAM	Copolímero aleatório
Exemplo comparativo 2	HEMA	Copolímero aleatório
Exemplo comparativo 3	Metacrilato etoxilado	Copolímero aleatório
Exemplo comparativo 4	DMAEMA	Copolímero aleatório
Exemplo comparativo 9	Nenhum	Homopolímero

Na Tabela 1,

DMAPMAM: N-(3-Dimetilaminopropil)metacrilamida

HEMA: metacrilato de 2-Hidroxietila

metacrilato etoxilado: Metacrilato que pode ser obtido pela transesterificação do metacrilato de metila com [®]Marlipal O13/120 da Sasol

DMAEMA: Metacrilato de dimetilaminoetila

Exemplos 5 a 11 e Exemplos Comparativos de 5 a 8, 10 e 11.

Os diferentes melhoradores de IV foram dissolvidos em uma base de óleo parafínico SN 150 em uma quantidade tal, que foi obtida uma viscosidade cinemática comparável a 120°C para a ASTM D 445. Como uma comparação dois óleos de base sem o melhorador de IV também foram misturados de uma maneira tal que a mesma viscosidade cinemática foi obtida da mesma maneira. As composições obtidas dessa forma foram compiladas na Tabela 2. Os dados de viscosidade característica das formulações usadas estão compilados na Tabela 3.

Tabela 2: Composição e caracterização dos lubrificantes

	Melhorador de VI	Fração [% em peso]	Fração do óleo de base [% em peso]
Exemplo comparativo 5	Exemplo comparativo 1	11,0	89,0
Exemplo 5	Exemplo 1	9,5	90,5
Exemplo comparativo 6	Exemplo comparativo 2	10,7	89,3
Exemplo 6	Exemplo 2	19,3	80,7
Exemplo comparativo 7	Exemplo comparativo 3	15,6	84,4
Exemplo 7	Exemplo 3	19,3	80,7
Exemplo comparativo 8	Exemplo comparativo 4	31,5	68,5
Exemplo 8	Exemplo 4	19,2	80,8
Exemplo comparativo 10	-	0	100
Exemplo comparativo 11	Exemplo comparativo 9	31,5	68,5

Tabela 3

Componentes	KV120/mm ² /s ASTM D 445	KV100/mm ² /s ASTM D 445	KV40/mm ² /s ASTM D 445	VI
Exemplo comparativo 5	9,189	13,26	80,10	168
Exemplo 5	9,183	13,19	83,94	158
Exemplo comparativo 6	9,156	13,12	76,09	175
Exemplo 6	9,114	13,15	79,64	167
Exemplo comparativo 7	9,195	75,60	12,98	174
Exemplo 7	9,205	92,01	13,54	148
Exemplo comparativo 8	9,172	100,5	13,91	140

Componentes	KV120/mm ² /s ASTM D 445	KV100/mm ² /s ASTM D 445	KV40/mm ² /s ASTM D 445	VI
Exemplo 8	9,188	80,85	13,28	167
Exemplo com- parativo 10	9,241	152,5	14,69	95
Exemplo com- parativo 11	9,196	13,62	92,56	149

As propriedades dos óleos lubrificantes obtidos dessa maneira foram determinadas por meio de experimentos de atrito.

Os experimentos de atrito foram realizados em uma máquina de tração mínima (PCS Instruments) sob as condições que se seguem:

5 **Tab. 4: Parâmetros de teste e condições para os testes de fricção MTM**

Equipamento de teste	PCS MTM 3
Disco	Aço, AISI 52100, diâmetro = 40,0 mm RMS = 25-30 nm, dureza Rockwell C = 63 Módulo elástico = 207 GPa
Bola	Aço, AISI 52100, diâmetro = 19,0 mm RMS = 10-13 nm, dureza Rockwell C = 58-65 Módulo elástico = 207 GPa
Velocidade	0.005 m/s-2.5 m/s
Temperatura	120°C
Proporção de desliza- mento/rolamento	50%
Carga	30 N = 0,93 GPa max. Pressão hertziana

Como o resultado do experimento de atrito foi obtida uma curva de Stribeck (coeficiente de atrito como uma função da velocidade de rolamento/deslizamento) que está mostrada nas Figuras de 1 a 4.

10 A Figura 1 mostra o desempenho relativo ao atrito da mistura de óleo de base com base em parafina de acordo com o Exemplo de Comparação 10, como uma função da média de velocidade de duas superfícies que se movem uma contra a outra. Os dados resultantes estão mostrados como uma linha cheia. Em comparação, a curva relativa ao atrito do óleo lubrificante com o melhorador de VI não dispersante de acordo com o Exemplo Com-
15 parativo 11 mostra um coeficiente ligeiramente reduzido do atrito em termos

absolutos, porem nenhuma melhoria qualquer que seja tanto quanto ao desempenho relativo ao atrito abaixo do quer diz respeito a baixas velocidades. Os dados resultantes estão mostrados como círculos cheios (●). A curvatura da curva é virtualmente idêntica dentro da precisão de medição, isto é, regiões de atrito mista e de interface já são conseguidas em uma alta velocidade não mudada. A queda em termos absolutos do perfil relativo ao atrito no caso da formulação que contém o polímero pode ser atribuída, neste contexto, à substituição dos componentes do óleo de base por uma fração do melhorador de VI (Exemplo comparativo 9) na composição do lubrificante.

10 A Figura 2 mostra as curvas de Stribeck da mistura de lubrificantes de acordo com o Exemplo 5, Exemplo comparativo 5 e Exemplo comparativo 11. Os dados da mistura de lubrificantes de acordo com o Exemplo 5 estão mostrados como quadrados abertos (), e os dados da mistura de lubrificantes de acordo com o Exemplo comparativo 5 e Exemplo comparativo 11 são mostrados como quadrados cheios (■) e como círculos cheios (●), respectivamente.

A Figura 2 mostra que o lubrificante que compreende o melhorador de IV de acordo com o Exemplo 1, tem um valor relativo ao atrito distintamente reduzido a partir de uma velocidade de 0,4 m/s. O perfil relativo ao atrito da curva de Stribeck é mudado de tal forma para velocidades baixas que, dentro das capacidades de medição da máquina de tração mínima para baixo até 0,0056 m/s, sem que um aumento significativo de atrito possa ser observado. Dentro da faixa de velocidades entre 0,4 e 0,04 m/s, um ligeiro abaixamento no coeficiente de atrito com a velocidade em queda é ainda 25 conseguido.

A Figura 3 mostra as curvas de Stribeck da mistura de lubrificantes de acordo com o Exemplo 6, Exemplo comparativo 6 e Exemplo comparativo 11. Os dados da mistura de lubrificantes de acordo com o Exemplo 6 são mostrados como quadrados abertos (), e os dados da mistura de lubrificantes de acordo com o Exemplo comparativo 6 e Exemplo comparativo 11 são mostrados como quadrados cheios (■) e como círculos cheios (●).

A Figura 4 mostra as curvas de Stribeck da mistura de lubrifican-

tes de acordo com o Exemplo 7, Exemplo comparativo 7 e Exemplo comparativo 11. Os dados da mistura de lubrificantes de acordo com o Exemplo 7 são mostrados como quadrados abertos (), e os dados da mistura de lubrificantes de acordo com o Exemplo comparativo 7 e Exemplo comparativo 11 são mostrados como quadrados cheios (■) e como círculos cheios (●).

A Figura 5 mostra as curvas de Stribeck da mistura de lubrificantes de acordo com o Exemplo 8, Exemplo comparativo 8 e Exemplo comparativo 11. Os dados da mistura de lubrificantes de acordo com o Exemplo 8 são mostrados como quadrados abertos (), e os dados da mistura de lubrificantes de acordo com o Exemplo comparativo 8 e Exemplo comparativo 11 são mostrados como quadrados cheios (■) e como círculos cheios (●).

REIVINDICAÇÕES

1. Composição lubrificante, compreendendo:

um óleo de base, e

pelo menos um aditivo que tenha propriedades de modificação

5 de atrito,

a referida composição caracterizada pelo fato de que

o aditivo que tem propriedades de modificação de atrito é um

copolímero em bloco compreendendo:

segmentos hidrófobos P, e

10 segmentos polares D,

em que os segmentos hidrófobos são obtidos através da polime-

rização de composições de monômeros que compreendem:

(a) de 0,5 a 40% em peso, com base no peso das composições

de monômeros, para a preparação dos segmentos hidrófobos, de um ou

15 mais compostos de éster etilenicamente não-saturados da fórmula (I)



na qual

R é hidrogênio ou metila,

R¹ é um radical alquila linear ou ramificado tendo a partir de 1
até 5 átomos de carbono,

20 R² e R³ são, cada um, independentemente hidrogênio ou um
grupo da fórmula -COOR' na qual R' é hidrogênio ou um grupo alquila tendo
a partir de 1 até 5 átomos de carbono,

(b) a partir de 50 até 95% em peso, com base no peso das com-
posições de monômeros para a preparação dos segmentos hidrófobos, de

25 um ou mais compostos de éster etilenicamente não-saturados da fórmula (II)



na qual

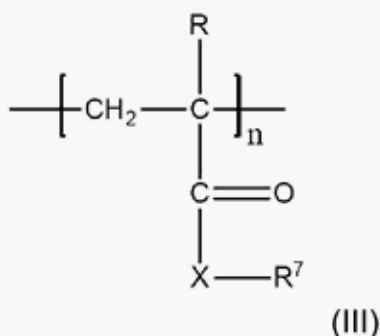
R é hidrogênio ou metila,

R⁴ é um radical alquila linear ou ramificado tendo a partir de 6 até 30 átomos de carbono,

5 R⁵ e R⁶ são, cada um, independentemente hidrogênio ou um grupo da fórmula -COOR" na qual R" is hidrogênio ou um grupo alquila tendo de 6 até 30 átomos de carbono;

(c) de 0 até 50% em peso, com base no peso das composições de monômeros para a preparação dos segmentos hidrófobos, de comonô-
10 meros,

e os segmentos polares são representados pela fórmula (III)



na qual

R é independentemente hidrogênio ou metila,

R⁷ é independentemente um grupo que compreende a partir de
15 2 até 1000 átomos de carbono e tendo pelo menos um heteroátomo,

X é independentemente um átomo de enxofre ou de oxigênio, ou um grupo da fórmula NR⁸ na qual R⁸ é independentemente hidrogênio ou um grupo que tenha a partir de 1 até 20 átomos de carbono, e

n é um número inteiro maior do que ou igual a 3,

20 e adicionalmente em que a proporção dos comprimentos dos segmentos hidrofóbicos para os segmentos polares do copolímero em bloco está na faixa de 5:1 até 1:2.

2. Composição lubrificante de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o radical R⁷ na fórmula (III), compreende pelo
25 menos um grupo da fórmula -OH ou -NR⁸R⁸ na qual os radicais R⁸ independentemente representam um hidrogênio ou um grupo que tenha a partir de 1

até 20 átomos de carbono.

3. Composição lubrificante de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que o grupo X na fórmula (III) é representado pela fórmula NH.

5 4. Composição lubrificante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que a proporção numérica de heteroátomos para os átomos de carbono no radical R^7 da fórmula (III) está na faixa de 1:1 até 1:5.

10 5. Composição lubrificante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que o radical R^7 compreende no máximo 10 átomos de carbono.

6. Composição lubrificante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que o segmento polar D pode ser obtido através da polimerização de (met)acrilatos de aminoalquila, 15 (met)acrilamidas de aminoalquila e/ou (met)acrilatos de hidroxialquila.

7. Composição lubrificante de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que o segmento polar D é obtenível através da polimerização do metacrilato de 2-hidroxietila e/ou da (met)acrilamida de N-(3-dimetilanimopropila).

20 8. Composição lubrificante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato de que o copolímero em bloco é um copolímero dibloco, um tribloco, um multibloco, um tipo pente e/ou uma estrela.

25 9. Composição lubrificante de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de que o copolímero em bloco é um copolímero dibloco, um tribloco ou um tetrabloco.

10. Composição lubrificante de acordo com a reivindicação 8 ou 9, caracterizada pelo fato de que o segmento hidrófobo P tem um grau de média de peso de polimerização na faixa de 20 a 5000.

30 11. Composição lubrificante de acordo com a reivindicação 8 ou 9, caracterizada pelo fato de que o segmento polar D tem um grau de média de peso de polimerização na faixa de 10 a 1000.

12. Composição lubrificante de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 11, caracterizada pelo fato de que a proporção em peso dos segmentos polares D para os segmentos hidrófobos P está na faixa a partir de 1:1 até 1:100.

5 13. Composição lubrificante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizada pelo fato de que a composição de óleo lubrificante compreende aumentadores do índice de viscosidade, antioxidantes, inibidores de corrosão, detergentes, dispersantes, aditivos EP, desespumantes, modificadores de atrito e/ou desemulsificantes.

10 14. Composição lubrificante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizada pelo fato de que o copolímero em bloco que compreende os segmentos P e D está presente em uma quantidade a partir de 0,01 até 100% em peso, especificamente de 0,01 a 50% em peso.

15 15. Processo para a produção da composição lubrificante como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 14, caracterizado pelo fato de que as composições de monômero são polimerizadas em um óleo lubrificante por meio de iniciadores que tenham um grupo de átomos transferível e um ou mais catalisadores que compreendem pelo menos um metal de transição, na presença de ligantes que podem formar um composto de coordenação com o(s) catalisador(es) metálico(s), para formar separadamente segmentos polares e hidrófobos através da variação da composição de monômero durante a polimerização.

25 16. Processo para a preparação da composição lubrificante como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 14, caracterizado pelo fato de que as composições de monômero são polimerizadas em um óleo lubrificante na presença de um éster ditiocarboxílico, para formar, separadamente os segmentos polar e hidrofóbico através da variação da composição de monômero durante a polimerização.

30 17. Uso de uma composição lubrificante como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 14, caracterizado pelo fato de que é como óleos de caixa de mudanças, óleo para motor, óleos hidráulicos ou graxas.

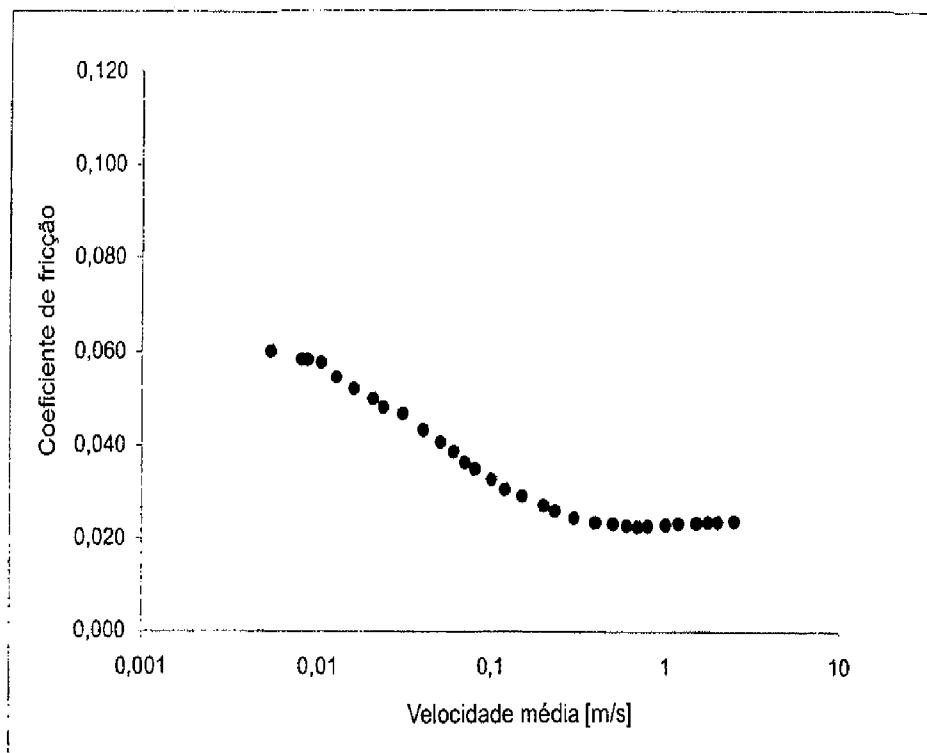
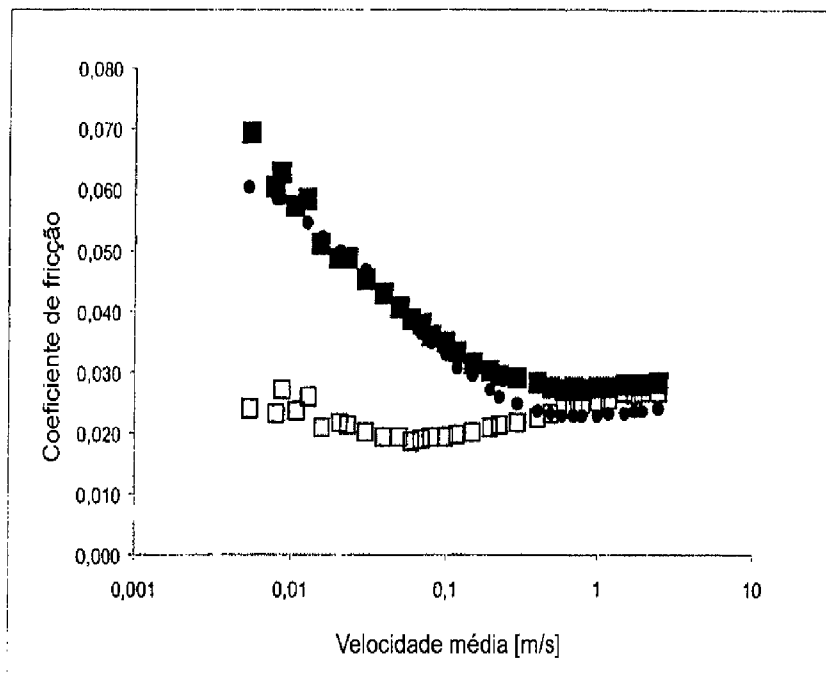
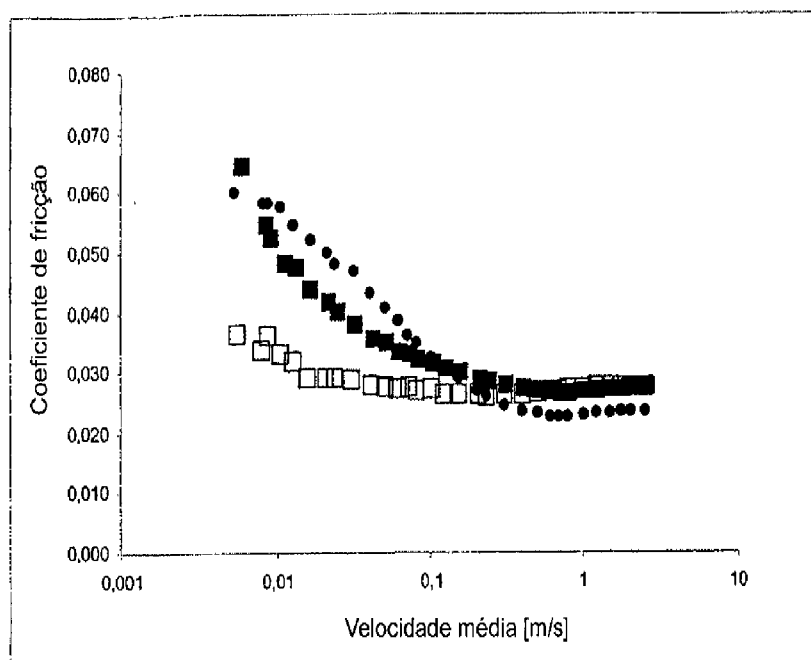
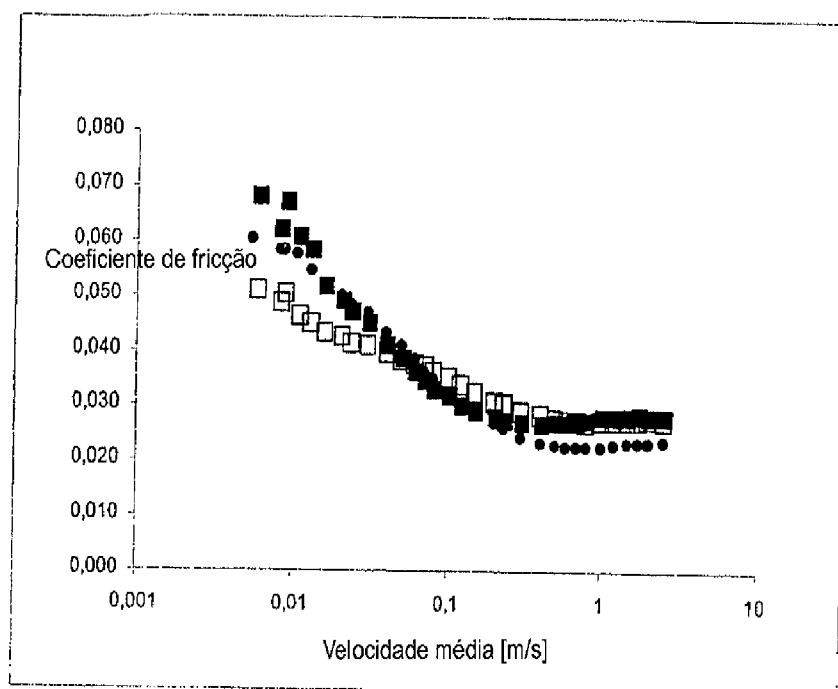
Fig.1

Fig.2

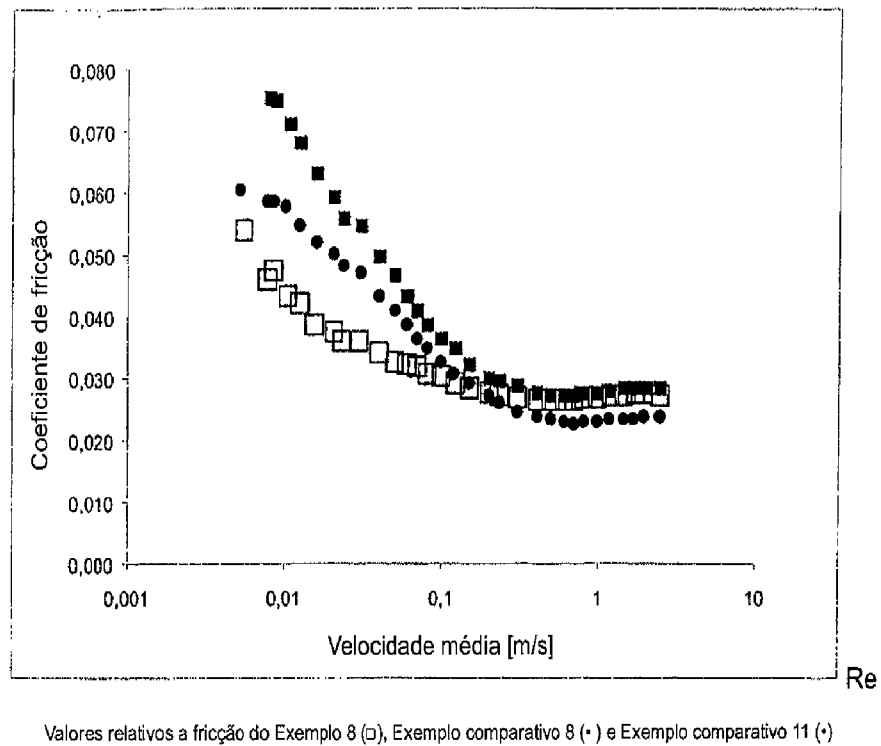
Valores relativos a fricção do Exemplo 5 (\square), Exemplo comparativo 5 (\bullet) e Exemplo comparativo 11 (\bullet)

Fig.3

Valores relativos a fricção do Exemplo 6 (\square), Exemplo comparativo 6 (*) e Exemplo comparativo 11 (•)

Fig.4

Valores relativos a fricção do Exemplo 7 (□), Exemplo comparativo 7 (*) e Exemplo comparativo 11 (+)

Fig.5

RESUMO

Patente de Invenção: **"COMPOSIÇÃO LUBRIFICANTE, SEUS PROCESSOS DE PRODUÇÃO E PREPARAÇÃO, BEM COMO SEU USO"**.

5 A presente invenção refere-se a uma composição de óleo lubrificante tendo boas propriedades com relação ao atrito, a referida composição compreendendo um óleo lubrificante e pelo menos um aditivo que tenha propriedades de redução de atrito. A referida composição é caracterizada pelo fato de que o aditivo com propriedades de redução de atrito é um copolímero em bloco que compreende segmentos hidrófobos P e segmentos polares D. Os referidos segmentos hidrófobos são obtidos através da polimerização de composições de monômeros que compreendem a) entre 0 e 40% em peso, com relação ao peso das composições de monômeros, para a preparação dos segmentos hidrófobos, de pelo menos um ou mais compostos de éster etilenicamente não-saturados da fórmula (I)

10



15 na qual R é hidrogênio ou metila, R¹ representa um radical alquila linear ou ramificado compreendendo entre 1 e 5 átomos de carbono, e R² e R³ representam cada um independentemente hidrogênio ou um grupo da fórmula -COOR' na qual R' representa hidrogênio ou um grupo alquila que contém entre 1 e 5 átomos de carbono.